



PUCRS

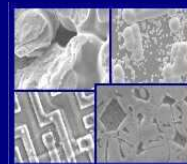
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

**ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO DA UTILIZAÇÃO DO
TANINO DE ACÁCIA NEGRA (*Acacia mearnsii*) NA REMOÇÃO DE
METAIS NOBRES PARA O PROCESSO DE RECICLAGEM DE
PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO.**

RENATO DIAZ DE SANTA HELENA

QUÍMICO INDUSTRIAL

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

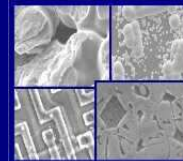
Agosto, 2009



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO DA UTILIZAÇÃO DO
TANINO DE ACÁCIA NEGRA (*Acacia mearnsii*) NA REMOÇÃO DE
METAIS NOBRES PARA O PROCESSO DE RECICLAGEM DE
PLACAS DE CIRCUITO IMPRESSO.**

RENATO DIAZ DE SANTA HELENA

QUÍMICO INDUSTRIAL

ORIENTADOR: PROF. DR. EDUARDO CASSEL

Trabalho realizado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre

Agosto, 2009

*“O maior ignorante é aquele que
não aprende com a própria
ignorância”*

(Thomas Alva Edson)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu pai que apoiou minha decisão de continuar estudando. Muito obrigado pelo carinho e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me iluminado durante esta caminhada. Aos meus pais pela confiança, exemplo e carinho que foram fundamentais para que pudesse concluir este trabalho. Aos meus irmãos pela credibilidade e apoio em minhas decisões. Aos amigos que me trouxeram paz e calma nos momentos de dificuldade ao longo desta trajetória. Aos colegas e funcionários que contribuíram de todas as formas para a conclusão deste projeto. Um agradecimento especial aos professores Marcus Seferin, Tiziano Dallarosa e Ivo Vedana.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	6
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE SIGLAS	11
LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES	12
RESUMO	14
ABSTRACT	15
1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
2.1. Objetivos Específicos	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1. Recuperação de Metais	19
3.2. Taninos.....	24
3.2.1. Resinas a Base de Taninos	25
3.2.2. Métodos de Análise.....	26
3.2.3. Taninos na Recuperação de Metais.....	26
3.3. Isotermas, Cinética e Termodinâmica	29
4. METODOLOGIA	39
4.1. Soluções Padrão.....	40
4.2. Resina de Tanino de Acácia Negra (RTA)	40
4.3. Estudos de Adsorção.....	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1. Resina de Tanino de Acácia Negra (RTA)	42
5.2. Efeito do pH.....	43
5.3. Efeito do Tamanho da Partícula	44
5.4. Isotermas de Adsorção	45
5.5. Estudo Cinético	48
5.6. Estudo Termodinâmico.....	54

6. CONCLUSÕES.....	59
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	61
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Esquema de reciclagem de placas de circuito impresso. $F1 < 0,25\text{mm}$; $0,25 < F2 < 0,50\text{mm}$; $0,50 < F3 < 1,00\text{mm}$. Mag: magnético; N Mag: não magnético; Cond: condutor; N Cond: não condutor; PCB: placa de circuito impresso; EC: componente eletrônico (Veit, 2005).	21
Figura 3.2 – Ciclo do ouro em aparelhos eletrônicos e as possibilidades de atalhos (Zuber, 2002).	23
Figura 3.3 – (a) Exemplo de um tanino condensado. (b) Exemplo de um tanino hidrolisável (Santos, 2000).	24
Figura 3.4- Ordem de reatividade da unidade flavonóide (Pizzi, 1983).	26
Figura 3.5 – Análise por difração de raios-X em pó. (a) amostra da coluna; (b) gel de tanino de caqui; (c) padrão de ouro preparado a partir de uma mistura do gel de tanino com pó de Au(0) (Nakajima, 2003).	29
Figura 3.6 – Esquema de adsorção isobárica mostrando a relação entre adsorção física e adsorção química (Duncan, 1992).	35
Figura 3.7 – Curvas de energia potencial para adsorção física e adsorção química (Duncan, 1992).	36
Figura 3.8 – Gráfico da distribuição das energias de Maxwell-Boltzmann das moléculas em duas temperaturas diferentes (Carvalho, 1973).	37
Figura 4.1 – Variáveis consideradas para este estudo.	39
Figura 4.2 – Montagem dos equipamentos utilizados no estudo cinético e de equilíbrio.	40
Figura 5.1 - Termograma do tanino de acácia negra com fluxo de nitrogênio de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. TGA Q500IR TA instruments.	42
Figura 5.2 - Termograma da resina RTA com fluxo de nitrogênio de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. TGA Q500IR TA instruments.	43
Figura 5.3 - Efeito do pH na adsorção de Ag^+ pela resina de tanino de acácia negra (RTA). Condições: 100mL de solução 100mg/L em Ag^+ a 298K, partículas 100-200 mesh, 0,1g de resina e tempo de 80 minutos.	44

- Figura 5.4 - Efeito do tamanho da partícula na adsorção de Ag^+ pela resina de tanino de acácia negra (RTA). Condições: 100mL de solução 100mg/L em Ag^+ a 298K, 0,1g de resina RTA e pH 5,0.45
- Figura 5.5 – Isotermas de equilíbrio para Ag^+ em RTA. Condições: partículas 100-200mesh, 1g de RTA/1L de solução de Ag^+ , 298K e pH 5,0.47
- Figura 5.6 – Efeito do tempo de contato na adsorção de Ag^+ pela resina RTA. Condições: 1g de RTA/1L de solução, partículas 100-200mesh, 298K e pH 5,0.48
- Figura 5.7 – Ensaio de adsorção de Ag^+ pela resina RTA em solução tamponada em acetato. Condições: 100mL de solução 100mg/L em Ag^+ , 1g de resina RTA, partículas 48-100mesh, 298K, pH 5,5 (tampão).49
- Figura 5.8 - Ensaio de adsorção de Ag^+ pela resina RTA. Condições: 100mL de solução 100mg/L em Ag^+ , partículas 48-100mesh, 298K, pH 5,0.50
- Figura 5.9 – Gráfico da equação de pseudo-primeira-ordem para a adsorção de Ag^+ em resina RTA em diferentes concentrações iniciais. Condições: Partículas 100-200mesh, 298K e pH 5,0.52
- Figura 5.10 - Gráfico da equação de pseudo-segunda-ordem para a adsorção de Ag^+ em resina RTA em diferentes concentrações iniciais. Condições: Partículas 100-200mesh, 298K e pH 5,0.52
- Figura 5.11 - Gráfico da equação de Elovich para a adsorção de Ag^+ em resina RTA em diferentes concentrações iniciais. Condições: Partículas 100-200mesh, 298K e pH 5,0.53
- Figura 5.12 – Gráfico da quantidade adsorvida de Ag^+ em diferentes temperaturas. Condições: 1g de resina RTA em 1L de solução 150mg/L em Ag^+ , partículas 100-200mesh e pH 5,0.55

LISTA DE TABELAS

- Tabela 5.1 – Coeficientes da regressão linear determinados para as equações isotermas. Dados obtidos com o auxílio do software Microsoft Excel 2007.....46
- Tabela 5.2 – Constantes isotérmicas de Langmuir, Freundlich e Temkin.46
- Tabela 5.3 – Comparação entre as equações cinéticas. Valores das constantes cinéticas k_1 e k_2 , quantidades adsorvidas experimental e calculada, $Q_{e,exp}$ e $Q_{e,cal}$ e parâmetros da equação de Elovich. Dados obtidos com o auxílio do software Microsoft Excel 2007.53
- Tabela 5.4 – Coeficientes da regressão linear para as equações de Van't Hoff e Arrhenius. Dados obtidos com o auxílio do software Microsoft Excel 2007. $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$57
- Tabela 5.5 – Variáveis termodinâmicas para a adsorção de Ag^+ em resina RTA. Dados obtidos com o auxílio do software Microsoft Excel 2007.57

LISTA DE SIGLAS

EPA	Environment Protection Agency
FT-MIR	Espectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
PCI	Placa de Circuito Impresso
Pnuma	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
RTA	Resina de Tanino de Acácia

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

A	Constante da Isoterma de Tenkim
a_L	Constante isotérmica de Langmuir
b	Constante relacionada com o calor de adsorção
B	Descrito como: RT/b
$^{\circ}C$	Unidade de temperatura em graus Celsius
C_0	Concentração inicial
C_e	Concentração no equilíbrio
C_f	Concentração final
g	Unidade de massa em gramas
K	Unidade de temperatura em Kelvin
k_1	Constante cinética da pseudo-primeira-ordem
k_2	Constante cinética da pseudo-segunda-ordem
K_e	Constante termodinâmica no equilíbrio
K_F	Constante da isoterma de Freundlich
K_L	Constante isotérmica de Langmuir
L	Unidade de volume em litros
mg	Unidade de massa em miligramas
mL	Unidade de volume em mililitros
n	Expoente da isoterma de Freundlich
Q	Quantidade adsorvida
Q_0	Quantidade máxima adsorvida
Q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio
Q_e'	Quantidade de soluto adsorvido por litro
Q_t	Quantidade adsorvida no tempo t
R	Constante dos gases
T	Temperatura
t	Tempo
V	Volume de solução
W	Massa da resina RTA
α	Constante de adsorção inicial

β	Relacionado com a extensão da superfície do adsorbente
ΔG°	Varição da energia livre de Gibbs padrão
ΔH°	Varição da entalpia padrão
ΔS°	Varição da entropia padrão

RESUMO

SANTA HELENA, Renato. **Estudo cinético e termodinâmico da utilização do tanino de acácia negra (*Acacia mearnsii*) na remoção de metais nobres para o processo de reciclagem de placas de circuito impresso.** Porto Alegre. 2008. Estrutura, Superfícies e Interfaces. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O trabalho propõe um sistema para remover metais nobres de placas de circuito impresso utilizando íons prata como metal padrão. Os íons prata, contidos em soluções padrão em diferentes concentrações, foram adsorvidos por uma resina a base de tanino de acácia negra (*Acacia mearnsii*) e formaldeído sintetizada via catálise ácida com ácido oxálico. Variáveis como temperatura, pH, concentração inicial de prata, massa de resina e tempo foram consideradas a fim de avaliar as condições ideais do sistema. Foram estudadas equações de isotermas a uma temperatura de 298K para determinar as condições de equilíbrio, onde o modelo de Tenkim descreveu com satisfação os resultados experimentais. Da mesma forma, equações cinéticas foram avaliadas e a ordem cinética descrita como pseudo-segunda-ordem. Alguns parâmetros termodinâmicos foram determinados e o sistema foi definido como sendo de natureza exotérmica com adsorção física. Um estudo mais detalhado destas características pode revelar a possibilidade de aplicação a um grupo mais amplo de metais.

Palavras-Chaves: Resina de tanino; Metais nobres; Adsorção; Recuperação.

ABSTRACT

SANTA HELENA, Renato. **kinetic and thermodynamic Studies of the use of wattle tannin (*Acacia mearnsii*) in the removal of noble metals for the process recycling of printed circuit boards**. Porto Alegre 2008. Structures, Surfaces and Interfaces. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The paper proposes a system to remove precious metals from printed circuit boards using silver ions as a metal standard. The silver ions contained in standard solutions at different concentrations, were adsorbed by a resin of wattle tannin (*Acacia mearnsii*) and formaldehyde synthesized by acid catalysis with oxalic acid. Variables such as temperature, pH, initial concentration of silver, resin mass and time were considered to assess the ideal system. We studied equations of isotherms at a temperature of 298K to determine the conditions of equilibrium, where the model Tenkim described with satisfaction the experimental results. Similarly, kinetic equations were evaluated and the order kinetics described as pseudo-second-order. Some thermodynamic parameters were determined and the system was determined to be exothermic with physical adsorption. A more detailed study of these features may reveal the possibility of applying a wider group of metals.

Key-words: Tannin resin; Noble Metals; Adsorption; Recovery

1. INTRODUÇÃO

A chegada da era da informação prometia um mundo mais limpo, livre de toneladas de papel e materiais desnecessários. Em lugar de equipamentos cheios de graxa e tinta, como máquinas de escrever ou mimeógrafos, as pessoas passaram a usar computadores cada vez menores.

De acordo com o órgão de proteção ambiental dos Estados Unidos, a Environment Protection Agency (EPA), estima-se que 30 milhões a 40 milhões de computadores estarão prontos a ser descartados em cada um dos próximos anos. No Brasil, nos últimos sete anos, foram vendidos cerca de 18 milhões de computadores, dos quais 3 milhões se estima que sejam descartados nos próximos anos. Se todas as fontes de lixo eletrônico forem levadas em conta, chegaríamos a um total de 45 milhões de toneladas por ano em todo o mundo, segundo o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (Pnuma) (Protazio, 2004).

O governo americano estima que três quartos de todos os microcomputadores que já foram vendidos no país estejam jogados em porões, esperando por um destino final. Os que vão para o lixo terminam em aterros sanitários ou incineradores. Menos de 20% do lixo eletrônico processado como dejetos sólidos é enviado a empresas especializadas em reciclagem. Embora esse percentual se eleve à medida que Estados, como a Califórnia, aumentam a pressão contra os lixões de equipamentos, a reciclagem, tal como se faz atualmente, é menos benigna do que parece. Ainda que alguns recicladores processem o material com a preocupação de minimizar a poluição e os riscos à saúde, a maioria costuma vendê-lo a intermediários que, por sua vez, o enviam a países em desenvolvimento como a Índia, China e Paquistão, onde as leis de proteção ambiental são inexistentes ou pouco respeitadas (Protazio, 2004; Carroll, 2008).

Cerca de 70% dos metais pesados como chumbo, estanho, mercúrio, cádmio entre outros, existentes em aterros, vêm do lixo eletrônico. Entretanto, outros metais igualmente poluentes, mas com um alto valor comercial, também provêm dos

componentes eletrônicos. Neste caso, o lixo eletrônico pode se tornar uma fonte interessante de metais nobres. Placas de circuito impresso são muito rentáveis quando recicladas em função do cobre, onde este, em média, concentra-se em torno de 14% em peso. No entanto, metais como a prata com 0,3% em peso, paládio com 0,02%, platina com 0,004% e ouro com cerca de 0,04% em peso, quando reciclados em grandes quantidades podem render, no caso do ouro, algo entorno de 200g de ouro por tonelada de sucata (Xu, 2007; Nakano, 2005 B).

Considerando a enorme quantidade de lixo eletrônico existente e o que será descartado nos próximos anos é inevitável a procura de formas viáveis para recuperar os diversos materiais contidos neste tipo de lixo, especialmente os metais. Alguns trabalhos mencionam a utilização de taninos vegetais na remoção de metais de efluentes líquidos fazendo referência à interação destes com a espécie vegetal. Taninos são polifenóis amplamente encontrados no reino vegetal, distribuídos em plantas superiores, ocorrendo aproximadamente em 30% das famílias (Zucker, 1983). Os taninos são usados na indústria como antioxidantes, clarificantes, corantes têxteis, na produção de borrachas, coagulantes e floculantes e no curtimento do couro (Santos, 2000). Estas espécies vegetais são estudadas, também, na recuperação de metais nobres como o ouro baseado na propriedade complexante e redutora dos taninos como descrito por Nakano e Takeshita (2005). Este trabalho pretende avaliar a utilização de uma resina obtida a partir do tanino de acácia negra (*Acacia mearnsii*) na recuperação de íons prata em uma solução modelo.

2. OBJETIVOS

O trabalho teve como objetivo estudar uma nova forma de reciclagem de componentes eletrônicos focado na recuperação de metais nobres utilizando íons prata em solução padrão através da adsorção pelo tanino de acácia negra (*Acacia mearnsii*). Para esta espécie de tanino foi preparada uma resina que atuou na captura do metal prata presente em uma solução padrão em diferentes concentrações. Com o uso deste sistema foi possível determinar a quantidade de metal recuperado pela resina, além das condições de equilíbrio, cinética e termodinâmica do sistema estudado.

2.1. Objetivos Específicos

Determinar a capacidade máxima da resina a base de tanino de acácia negra (*Acacia mearnsii*) e formaldeído na captura do metal estudado;

Determinar a capacidade de captura de íons prata em solução modelo da resina de tanino em diferentes concentrações de prata, temperatura e pH;

Realizar estudos para determinar o comportamento cinético, isotérmico e termodinâmico do sistema resina/metal.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A preocupação com o meio ambiente no que se refere à escassez de recursos naturais há tempos tem despertado o interesse dos pesquisadores. Com o avanço da tecnologia diferentes materiais são requisitados para confecção dos mais diversos produtos, reforçando a necessidade de se estudar alternativas viáveis para sua reciclagem. Dentre estes produtos, em especial, estão os equipamentos eletrônicos cuja produção é constantemente aumentada devido ao crescimento no consumo destes bens pela população. Além das substâncias tóxicas, os equipamentos eletrônicos contêm quantias significativas de prata, ouro e outros metais valiosos. Em teoria, a reciclagem do ouro contido em velhas placas de computador é muito mais vantajosa e produz menos impacto ambiental que extrair da terra o metal (Caroll, 2008).

3.1. Recuperação de Metais

Existem, atualmente, diferentes abordagens empregadas na reciclagem de placas de circuito impresso. Xu (2007) utilizou processos mecânicos como trituração e separação eletrostática após seleção das placas em dois tipos: a) placas de telefones, placas de circuito impresso (PCI), impressoras e outros componentes eletrônicos; b) placas de circuito impresso sem os componentes eletrônicos (EC). As amostras do tipo “a” continham diversos metais, além de materiais complexos que participam da composição das placas. Por outro lado, as amostras do tipo “b” continham apenas cobre e resina. Ambas foram submetidas ao mesmo processo de trituração direta e posterior trituração por moedor de martelo. As partículas resultantes do processo foram submetidas à separação eletrostática, onde os materiais não metálicos e metálicos são separados por indução. Após separação, o

estudo proposto pelos autores inclui a utilização de uma prensa a quente para transformar o material não metálico em placas ou discos.

Outro estudo de reciclagem de placas de circuito impresso com o objetivo de recuperar metais foi desenvolvido por Veit et al (2005). Os autores realizam num primeiro momento a seleção das PCI obtendo dois diferentes tipos de amostras, a primeira contendo apenas os componentes eletrônicos retirados das placas e a segunda as próprias placas de circuito impresso. As amostras foram então trituradas, separadas por diâmetros diferentes e encaminhadas, separadamente, para separação magnética. Neste estágio foi utilizado um campo magnético que reteve o material magnético existente nas amostras. A fração não magnética obtida nesta etapa foi encaminhada a um separador eletrostático que tem a função de reter o material condutor através de dois eletrodos de corrente contínua, um de atração e outro de indução separando, assim, os materiais em condutores e não condutores. A Figura 3.1 mostra o esquema do estudo proposto pelos autores.



Figura 3.1 - Esquema de reciclagem de placas de circuito impresso. F1<0,25mm; 0,25<F2< 0,50mm; 0,50<F3<1,00mm. Mag: magnético; N Mag: não magnético; Cond: condutor; N Cond: não condutor; PCB: placa de circuito impresso; EC: componente eletrônico (Veit, 2005).

Estes processos são formas bem sucedidas de reciclagem de PCI, sendo uma variação dos processos pirometalúrgicos ou hidrometalúrgicos utilizados como forma rápida de reciclagem. No entanto, tais processos não atuam de forma seletiva, pois se baseiam em propriedades comuns como condutividade e magnetismo gerando perdas dos materiais cuja quantidade é menor, porém de elevado valor comercial (Zuber, 2002; Scott, 2002).

Outros metais nobres como o ouro, por exemplo, tem grande importância na indústria de microeletrônicos, pois possui alta condutividade elétrica e resistência a corrosão química. O ouro é utilizado para produzir, por exemplo, os conectores entre os circuitos integrados e os dispositivos externos. O processo utiliza banhos de ouro à base de sulfito ou tiosulfito e, também, banhos de cianeto, mas devido a sua alta

toxicidade são raramente empregados. A tecnologia de eletrodeposição envolvida na deposição do ouro em circuitos eletrônicos é bastante delicada e requer cuidados a fim de minimizar perdas durante o processo dado seu alto valor comercial (Green e Roy, 2006). Com isso técnicas para a recuperação de ouro foram desenvolvidas e aprimoradas ao longo dos anos.

Os processos de recuperação de ouro a partir de soluções diluídas são bastante conhecidos desde o século XIX. Estas soluções são resultantes da mineração do ouro em processos de lixívia a base de cianeto de sódio, utilizado pelo seu alto poder complexante em relação a este metal. Um dos primeiros métodos utilizados foi o processo Merrill-Crowe que utilizava pó de zinco para precipitar ouro. A partir da década de cinquenta a eletrorecuperação foi introduzida com sucesso quando Zadra (1952) desenvolveu uma célula eletrolítica para este fim (Bourdot et. al., 2005).

Peter et. al. (2007) removeram os chips das placas de circuito impresso com uma solução contendo uma parte de ácido nítrico concentrado e duas partes de água. Estes chips foram separados e triturados para liberar a camada interna que contem os metais preciosos protegidos por um material polimérico ou cerâmico. Após, este produto é dissolvido novamente em solução aquosa de ácido nítrico oxidando os metais menos nobres que ainda possam existir. Esta solução, posteriormente, é submetida a uma solução de água régia oxidando o Au(0) existente a Au(III) que é precipitado posteriormente com sulfato ferroso.

O ciclo do ouro na produção de equipamentos eletrônicos e sua reciclagem são mostrados na Figura 3.2. Consiste em muitas etapas onde os riscos ambientais causados pelo ouro também são considerados, bem como, a energia consumida para o tratamento dos materiais e o transporte necessário entre as etapas do processo.

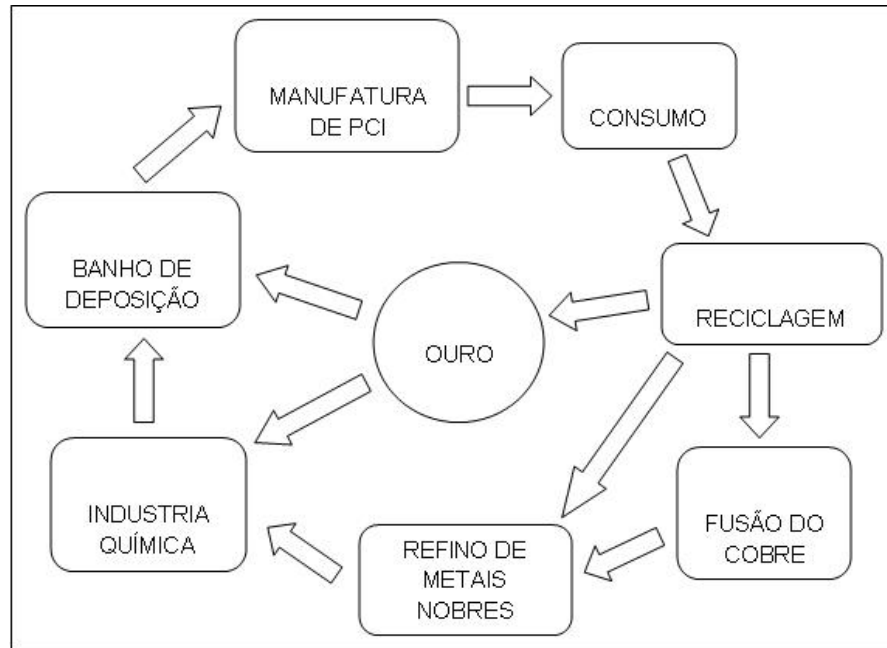


Figura 3.2 – Ciclo do ouro em aparelhos eletrônicos e as possibilidades de atalhos (Zuber, 2002).

Um método comum para a reciclagem do ouro é o tratamento com soluções alcalinas de cianeto de sódio e compostos nitro-aromáticos. O processo de recuperação do ouro é dado por reações redox nas quais agentes complexantes são utilizados para capturar e/ou reduzir o metal. No estudo proposto por Zuber et. al. (2002), alguns agentes complexantes como sulfito, tiosulfato, tioureia e histidina foram indicados como sendo adequados para uso na recuperação de ouro e outros metais. Além disso, foram avaliados os riscos ambientais causados pelos agentes, sendo o mais danoso o cianeto. Por outro lado, quando utilizado num sistema de eletrodeposição, o cianeto apresentou os melhores resultados na recuperação de ouro. No entanto, mesmo com valores inferiores na recuperação de ouro, outros agentes complexantes podem substituir o cianeto por apresentarem um risco ambiental menor.

A utilização de taninos vegetais é largamente utilizada no tratamento de efluentes para a remoção de metais pesados e no tratamento de água como agente floculante (Santos, 2000). O mesmo princípio também é empregado na recuperação de metais nobres em componentes eletrônicos.

3.2. Taninos

Taninos são compostos naturais amplamente encontrados no reino vegetal. Segundo várias teorias, essas substâncias são produzidas como um recurso das plantas para proteção contra herbívoros, pois conferem sabor adstringente aos órgãos que os contem tornando-os, conseqüentemente, pouco palatáveis (Poser, 2005). De acordo com Zucker (1983), os taninos encontram-se distribuídos em plantas superiores, ocorrendo aproximadamente em 30% das famílias. Plantas ricas em taninos são empregadas na medicina tradicional no tratamento de diversas moléstias. Os taninos também são usados na indústria alimentícia como antioxidantes nos sucos de frutas e bebidas e como clarificantes de vinhos; como corantes têxteis; na produção de borrachas; como coagulantes e floculantes no tratamento de água; e no curtimento do couro baseado na associação dos grupos polifenóis com a proteína colágeno (Santos, 2000). A grande maioria dos taninos pertence a dois grupos: hidrolisáveis e condensados (Figura 3.3). Os taninos hidrolisáveis são caracterizados por um poliol central, geralmente β -D-glicopirranose, cujas funções hidroxilas são esterificadas com o ácido gálico. O composto β -1,2,3,4,6-pentagaloiil-*D*-glicopirranose representa o padrão máximo de substituição alcançado. Os taninos condensados são oligômeros ou polímeros formados pela poli-condensação de duas ou mais unidades flavan-3-ol e flavan-3,4-diol.

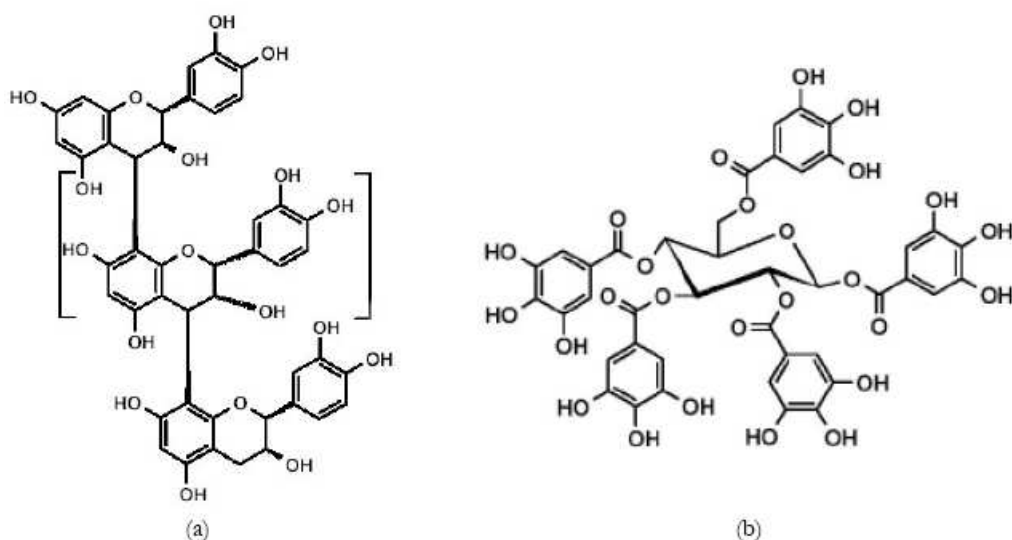


Figura 3.3 – (a) Exemplo de um tanino condensado. (b) Exemplo de um tanino hidrolisável (Santos, 2000).

3.2.1. Resinas a Base de Taninos

A utilização de taninos para a recuperação de metais necessita da transformação ou imobilização destes em géis ou resinas. Isto pode ser alcançado de várias formas. Jorge et. al. (2002) mencionam a copolimerização de extratos vegetais, fenol e formaldeído com substituição de 40% do fenol pelo extrato, obtendo uma resina utilizada na adesão de aglomerados de madeiras. Definem também a síntese de resinas com total substituição do fenol pelo tanino vegetal. A preparação de resinas a base de resorcinol-formaldeído foi estudada por Lee e Lan (2006). Neste estudo, o resorcinol foi substituído pelo tanino em proporções que variaram de 20% a 50% resultando em resinas com viscosidades e tempo de gelificação diferentes. Outras formulações podem ser obtidas com tanino e, substituindo o formaldeído por hexametiltetramina em meio alcalino (Shirato, 1992).

Considerando a sua natureza macromolecular, taninos condensados apresentam reações únicas, normalmente utilizando unidades flavonóides (Figura 3.4). Os taninos condensados são capazes de reagir com diferentes espécies de aldeídos, seguindo uma escala de reatividade para os flavonóides, como segue: $\text{HCHO} \gg \text{furfural} > \text{CH}_3\text{CHO} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} > (\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CHO}$ (Pizzi, 1983).

A reação de polimerização do formaldeído com taninos se dá através de ligações por pontes metilênicas nas posições reativas das moléculas flavonóides, especialmente no anel A, como indicado na Figura 3.4. Nas moléculas de taninos condensados o anel A da unidade flavonóide constituinte mantém apenas um centro nucleofílico altamente reativo, seguindo a ordem de reatividade: $8 > 6 \gg 6'$ (Pizzi, 1983).

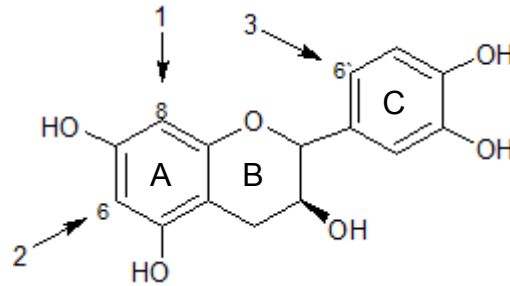


Figura 3.4- Ordem de reatividade da unidade flavonóide (Pizzi, 1983).

3.2.2. Métodos de Análise

Vários métodos são conhecidos e tradicionais para o reconhecimento de taninos. Dentre estes o mais comum é a quantificação de fenóis totais, tais como os métodos de Folin-Denis, Folin-Ciocalteu e Price-Butler. Estes métodos utilizam reações de oxi-redução entre o reagente e as hidroxilas fenólicas gerando complexos coloridos, que são quantificados por espectrofotometria. Nestes métodos todas as substâncias fenólicas presentes são consideradas, não apenas os taninos. Os taninos também podem ser analisados na composição de suas unidades monoméricas e no comprimento médio de suas cadeias. Neste método o tanino reage com benzil mercaptano em meio ácido onde é degradado e obtêm-se as subunidades que são analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (Santo e Mello, 2000). Uma técnica estudada por Fernández et. al. (2007) avalia a variação das espécies do tanino encontrada em amostras de vinhos utilizando espectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FT-MIR). As amostras e os padrões são preparados e analisados em FT-MIR onde os espectros gerados são comparados diretamente e com o auxílio de um software que avalia probabilidade de classificação.

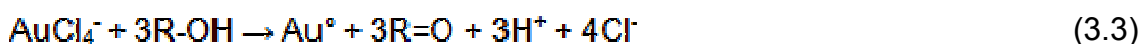
3.2.3. Taninos na Recuperação de Metais

Um recurso estudado na recuperação de metais preciosos é a adsorção. Estudos realizados por Nakano (2005 A), utilizaram tanino condensado particulado na forma de gel com diâmetro de 125-250 μm para adsorver ouro de soluções aquosas. Neste estudo foi utilizada uma solução de hidrogênio tetracloroaurato(III)

tetrahidratado como solução modelo para determinar as condições de adsorção do metal. Os autores verificaram que em intervalos de pH de 2,0-3,8 com uma concentração inicial do íon cloreto de $0,01\text{mol/dm}^3$ e temperatura de 293K a espécie iônica predominante na solução é o AuCl_4^- devido a diminuição do pH com a adsorção do metal pelo tanino.

Os autores ainda mencionam a influência da temperatura na adsorção do ouro pelo tanino (Nakano e Kim, 2005). Considerando que a morfologia química do complexo cloro-ouro sofre uma pequena mudança pela temperatura, isto sugere que a diferença na razão de adsorção a varias temperaturas (293~333K) é atribuída não somente a morfologia, mas, também a outros fatores acompanhados por algumas reações químicas. Assim concluíram que a velocidade de adsorção aumenta com o aumento da temperatura.

Uma reação redox ocorre entre o tanino e o complexo cloro-ouro, sugerindo que os grupos hidroxilas do tanino são oxidados a grupos carboxilas, da mesma forma que o ouro é reduzido de Au(III) a Au(0). Isto é possível por causa da predominância do complexo cloro-ouro AuCl_4^- na solução sob as condições estudadas. As equações (3.1), (3.2) e (3.3) relacionam as espécies envolvidas sugerindo que a razão entre o ouro adsorvido e o hidrogênio gerado é de 1:3 o que explica o decréscimo no pH mencionado anteriormente.



Num estudo semelhante, Nakajima (2003) utilizou um sistema de coluna com gel de tanino de caqui por onde conduziram 1000mL de solução contendo 0,1mM de HAuCl_4 a uma vazão de 150mL/h e 300mL/h, coletando 100mL para cada fração. Uma solução de Au(0) coloidal, também, foi preparada pela adição de 20 μM de

formaldeído numa solução 0,05mM de HAuCl_4 . O tempo para a solução tornar-se colorida foi adotado como o tempo para a formação do colóide. Quinze mililitros da solução resultante de $\text{Au}(0)$ coloidal foram conduzidas através da coluna a 100mL/h. A razão de adsorção do ouro foi estimada para o ouro contido em cada eluição. Quando a solução de HAuCl_4 foi conduzida através da coluna a 150mL/h, o ouro da solução foi completamente adsorvido. Enquanto que a solução conduzida a 300mL/h, houve eluição de ouro apenas nas cinco primeiras frações sendo as duas primeiras coloridas. Em análise de espectroscopia de absorção UV foi revelado que o pico a 306 nm foi associado ao complexo de $\text{Au}(\text{III})$ e o pico a 544 nm ao $\text{Au}(0)$. Quando a fração colorida foi novamente conduzida através da coluna o ouro residual foi completamente adsorvido e a coloração removida. Estes resultados sugerem que o íon $\text{Au}(\text{III})$ na solução de HAuCl_4 reduziu para $\text{Au}(0)$, e o $\text{Au}(0)$ coloidal resultante foi adsorvido pelo gel. Algum processo de ativação inicial na superfície do gel retardou a redução e as reações de adsorção, que causou a eluição do ouro a uma taxa de fluxo rápida.

Foi realizada também uma análise por difração de raios-X em pó onde o gel de tanino de caqui (b) analisado não apresentou picos, a mistura de gel de tanino com pó de ouro (c) que foi tomado como padrão e uma amostra do gel com ouro reduzido (a) na coluna também foram analisados, Figura 3.5. Os quatro picos presentes foram sugeridos como sendo de uma estrutura cúbica de face centrada com $a = 4,0786 \text{ \AA}$. Estes resultados indicaram a existência de $\text{Au}(0)$ no gel de tanino.

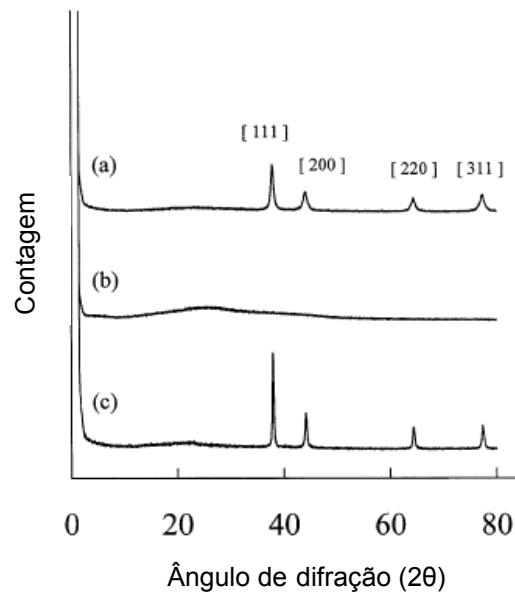


Figura 3.5 – Análise por difração de raios-X em pó. (a) amostra da coluna; (b) gel de tanino de caqui; (c) padrão de ouro preparado a partir de uma mistura do gel de tanino com pó de Au(0) (Nakajima, 2003).

De acordo com os resultados apresentados, o mecanismo de adsorção do ouro pelo gel de tanino pode ser proposto como sendo: a) troca do ligante AuCl_4^- por grupos hidroxifenil no gel de tanino; b) redução do Au(III) para Au(0) pelo gel de tanino e, c) adsorção do Au(0) resultante pelo gel de tanino.

3.3. Isotermas, Cinética e Termodinâmica

Alem do estudo de mecanismo de adsorção, outros ensaios são necessários a fim de determinar as condições ideais de aplicação das resinas ou géis de taninos. O estudo de equilíbrio de adsorção pode ser determinado pelos modelos de isotermas aos quais são importantes para estabelecer as condições de interação entre o adsorbente e o adsorbato. Dentre os modelos de isotermas destaca-se a isoterma de Langmuir (Liu, 2008; Atkins, 2002):

$$Q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (3.4)$$

Onde Q_e (mg/g) e C_e (mg/L) são a quantidade adsorvida do soluto por unidade de massa do adsorbente e a concentração final do soluto em solução no equilíbrio, respectivamente. K_L e a_L são as constantes isotérmicas de Langmuir onde a razão K_L/a_L representa a capacidade máxima de saturação, Q_0 .

Esta isoterma se baseia na adsorção de gases em superfícies sólidas assumindo três hipóteses: a adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada; todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é uniforme; a capacidade de uma molécula ser adsorvida num certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos. Apesar das hipóteses citadas a isoterma de Langmuir é comumente utilizada e descreve adequadamente um grande número de processos de adsorção.

Uma hipótese da isoterma de Langmuir é a da independência e equivalência dos sítios de adsorção. Os afastamentos que se observam em relação à isoterma e os valores experimentais podem ser atribuídos, muitas vezes, a inexatidão dessa hipótese. Por exemplo, a entalpia de adsorção fica, muitas vezes, cada vez mais próxima de zero à medida que o grau de recobrimento aumenta, o que sugere que os sítios energeticamente mais favoráveis à adsorção são ocupados em primeiro lugar entrando em contradição com as hipóteses sugeridas a esta isoterma. Muitas tentativas se fizeram para levar em conta essas variações. A isoterma de Temkin (Atkins, 2002), por exemplo, foi inicialmente proposta por Temkin e Pyzhev (Liu, 2008) e é baseada na suposição de que o calor de adsorção diminuiria linearmente com o aumento do recobrimento do adsorbente. A isoterma de Temkin pode ser descrita como sendo:

$$Q_e = B \ln(ACe) \quad (3.5)$$

Onde A é a constante de isoterma de Temkin, B pode ser descrito com sendo RT/b , onde R é a constante dos gases, T a temperatura absoluta e b a constante relacionada com o calor de adsorção.

A isoterma de Freundlich (Atkins, 2002) corresponde a uma variação logarítmica, assim, pode ser aplicada apenas a baixas e médias concentrações, onde nestas condições se torna similar a equação de Langmuir (Liu, 2008). Esta

isoterma procura levar em conta a influencia das interações substrato-substrato existente na superfície sendo descrita como:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.6)$$

Onde K_F é a constante de Freundlich e $1/n$ é o expoente da equação de Freundlich e está relacionado com a intensidade da adsorção.

Outros modelos de isotermas são freqüentemente utilizados para descrever processos de adsorção, como BET, Khan e Redlich-Peterson (Liu, 2008). No entanto, estas equações se baseiam na capacidade de recobrimento do adsorbente, contudo para o desenvolvimento deste trabalho foi mais conveniente a utilização de medidas de concentração do soluto.

Nos estudos cinéticos de adsorção, duas equações são freqüentemente mencionadas, pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem (equações 3.7 e 3.8, respectivamente):

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (3.7)$$

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (3.8)$$

Onde Q_t (mg/L) é a quantidade do soluto adsorvido no tempo t , Q_e (mg/L) é a quantidade adsorvida no equilíbrio, k_1 e k_2 (1/min) são as constantes cinéticas.

Estes modelos cinéticos podem ser amplamente usados para descrever os resultados de adsorção obtidos sob condições de equilíbrio. Em muitos estudos cinéticos as equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda-ordem são exploradas em paralelo sendo que uma delas, freqüentemente, descreve o processo quando os coeficientes de correlação (r^2) são comparados (Liu, 2008). Estas equações foram

deduzidas e testadas por vários autores dependendo da interação entre os reagentes. A proposta de Boyd (Liu, 2008) se baseia na adsorção por troca iônica em soluções aquosas pela interação de dois íons monovalentes (Liu, 2008; Sengil e Özacar, 2009), segundo a reação:



Desta forma A^+ e B^+ são os íons livres na solução e BR e AR representam o complexo íon-adsorbente. Se m_{A^+} e m_{B^+} denotam as concentrações dos íons A^+ e B^+ na solução, enquanto n_{AR} e n_{BR} representam os respectivos numero de moles de A^+ e B^+ no adsorbente, a reação pode ser descrita como:

$$\frac{dn_{AR}}{dt} = k_{E1} m_{A^+} n_{BR} - k_{E2} m_{B^+} n_{AR} \quad (3.10)$$

Assim:

$$\frac{dn_{AR}}{dt} = -n_{AR}(k_{E1} m_{A^+} + k_{E2} m_{B^+}) + k_{E1} m_{A^+} + E \quad (3.11)$$

Onde k_{E1} e k_{E2} são as constantes de equilíbrio para o avanço e o reverso da reação e a constante E é definida como:

$$E = n_{AR} + n_{BR} \quad (3.12)$$

Quando as concentrações de A^+ e B^+ na solução são constantes, a integração da equação (3.11) pode ser descrita como:

$$n_{AR} = \frac{k_{E1}m_{A+E}}{k_{E1}m_{A+} + k_{E2}m_{B+}} (1 - e^{-k_b t}) = Q_t \quad (3.13)$$

Onde Q_t é a quantidade adsorvida no tempo t e $K_b = k_{E1}m_{A+} + k_{E2}m_{B+}$, rearranjando a equação (3.13):

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_b t}) \quad (3.14)$$

Onde Q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio. Com isso a equação (3.14) arranjada de outra forma é similar a equação (3.7).

De maneira análoga, para descrever a equação de pseudo-segunda-ordem, a proposta de Blanchard foi escolhida, pois se baseia na remoção de íons da solução assumindo que a concentração destes varia ligeiramente nos primeiros instantes do processo e que o respectivo numero de sítios ativos para a troca iônica é dado por: $(n_0 - n_t)$ (Liu, 2008; Sengil e Özacar, 2009). Assim, a equação pode ser descrita desta forma:

$$\frac{dn_t}{dt} = k_2(n_0 - n_t)^2 \quad (3.15)$$

Onde, n_t é a quantidade de íons trocados no tempo t , n_0 é a capacidade de recobrimento do adsorvente e k_2 é a constante cinética. Matematicamente, a equação (3.15) é similar a equação (3.8).

Outra equação cinética normalmente utilizada para descrever processos de adsorção é conhecida como equação de Elovich. Esta equação foi proposta inicialmente por Roginsky e Zeldovich (Liu, 2008) que se basearam nos fenômenos de difusão dos íons em solução.

$$\frac{dQ_t}{dt} = \beta e^{-\alpha Q_t} \quad (3.16)$$

Onde Onde Q_t (mg/L) é a quantidade do soluto adsorvido no tempo t , α é a constante de adsorção inicial (mg/g.min) e o parâmetro β esta relacionado com a extensão da superfície do adsorbente e com a energia de ativação para quimiosorção (g/mg).

A abordagem termodinâmica dentro dos processos de adsorção se torna importante a fim de determinar a maneira as quais as moléculas do soluto interagem com os sítios ativos do adsorbente através dos valores de entalpia. Assim uma molécula que se desloca sobre a superfície do adsorbente perde gradualmente energia e termina por ser adsorvida. A entalpia da adsorção física pode ser medida pela determinação da elevação da temperatura de uma amostra cuja capacidade calorífica seja conhecida. Valores típicos estão na faixa de 20kJ/mol. Esta pequena variação de entalpia é insuficiente para romper as ligações químicas, e por isso uma molécula fisicamente adsorvida retém a sua identidade, embora possa ser deformada pela presença dos campos de força da superfície (Atikins, 2002). Na adsorção química as moléculas se unem a superfície do adsorbente por ligações químicas e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato. A entalpia de adsorção química é muito maior do que a da adsorção física, e os valores representativos estão na faixa de 200kJ/mol (Liu, 2008).

A Figura 3.6 mostra como a quantidade adsorvida de um gás em superfície sólida pode variar com a temperatura a uma determinada pressão. A curva (a) representa a adsorção física no equilíbrio e a curva (b) representa a adsorção química no equilíbrio. As quantidades adsorvidas a temperaturas a qual a velocidade da adsorção química é lenta, mas não desprezível, é representada por uma curva de não-equilíbrio (c), e depende do tempo.

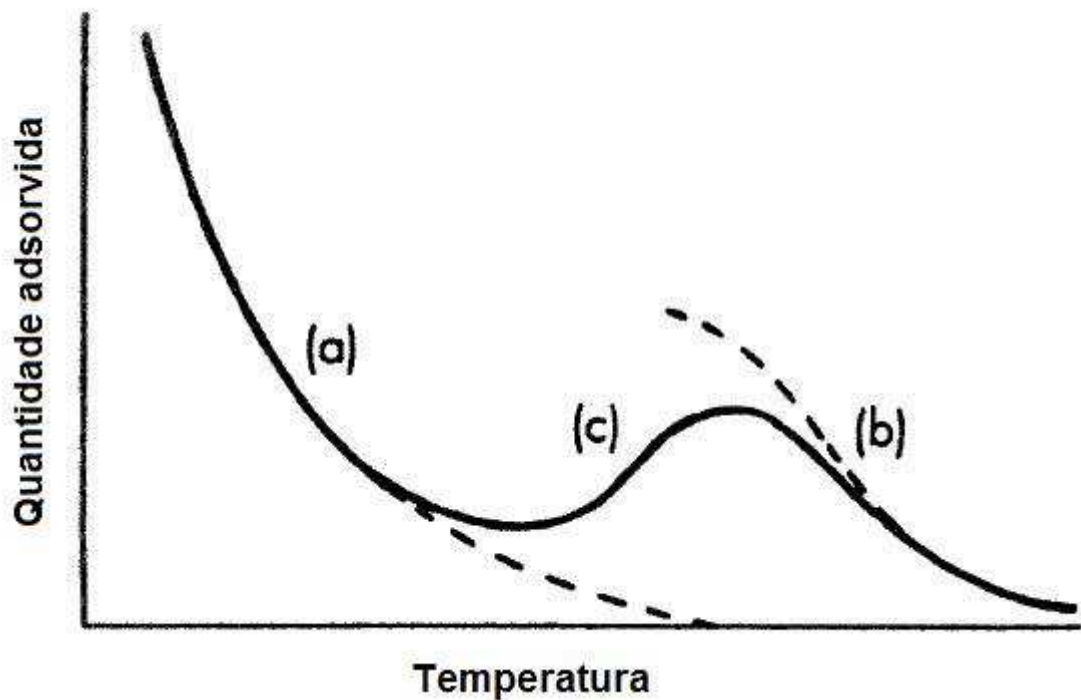


Figura 3.6 – Esquema de adsorção isobárica mostrando a relação entre adsorção física e adsorção química (Duncan, 1992).

Em temperaturas moderadas o processo de adsorção é caracterizado, praticamente, por uma adsorção física quando não há adsorção química envolvida (a). Por outro lado, em temperaturas mais elevadas a adsorção química é favorecida onde a adsorção física não é observada (b). Entretanto, para uma adsorção química é necessário um estado de transição da adsorção física para química (c), que pode ser lento ou rápido dependendo da magnitude do valor de energia de ativação (Duncan, 1992). Estes fenômenos podem ser melhor observados na Figura 3.7.

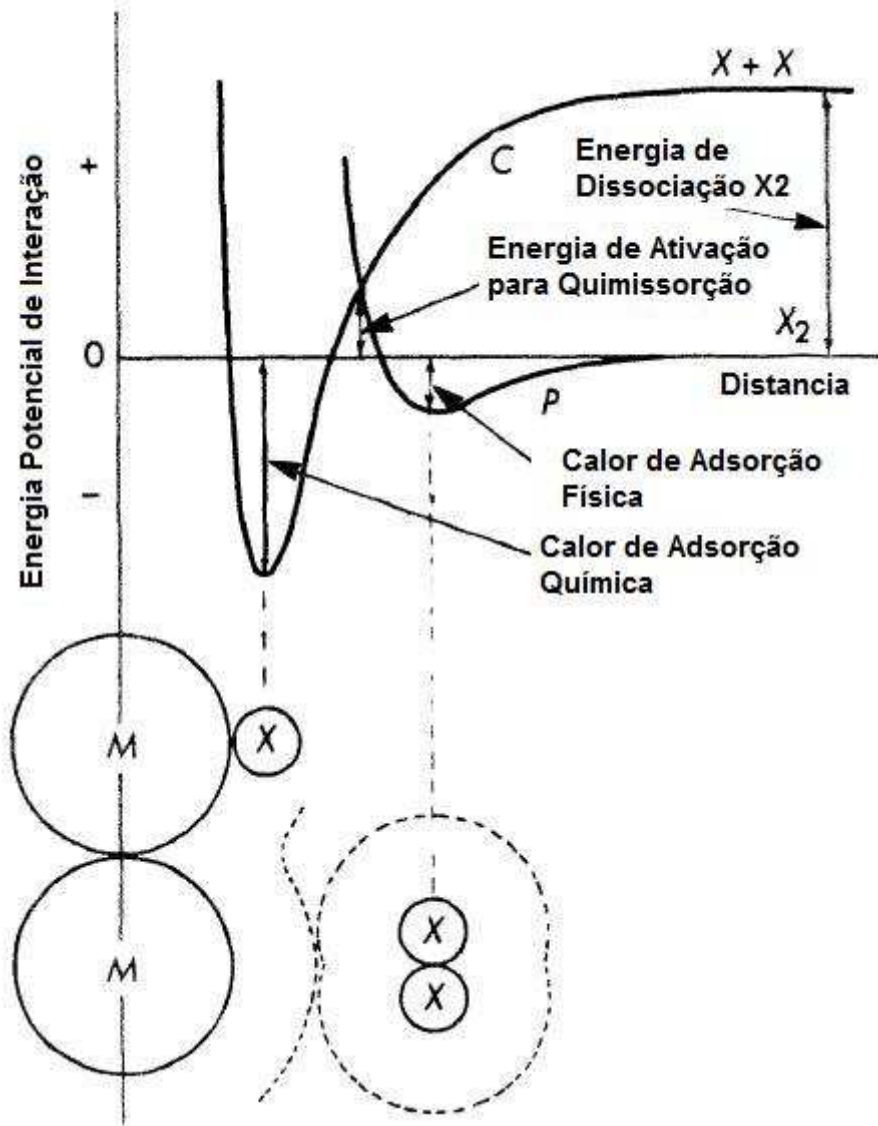


Figura 3.7 – Curvas de energia potencial para adsorção física e adsorção química (Duncan, 1992).

A curva (C) ilustra, inicialmente, a dissociação de um gás diatômico X_2 em $2X$, indicando a diminuição de energia ao se aproximar da superfície do adsorvente até um mínimo de energia que corresponde ao calor de adsorção química (Entalpia de adsorção química). A curva (P) mostra a adsorção física sem envolver a dissociação do gás, onde o ponto mínimo da curva corresponde ao calor de adsorção física (Entalpia de adsorção física) e a um estado precursor para a adsorção química. O ponto onde as curvas se interceptam corresponde ao estado de transição da adsorção física para a química e, a energia neste ponto é a própria energia de ativação para a adsorção química. Assim, a adsorção física precedendo a adsorção química reduz a energia de ativação da adsorção química que seria igual à

própria energia de dissociação do gás caso não houvesse a adsorção física (Duncan, 1992).

A elevação da temperatura produz um aumento da energia cinética das moléculas ou íons dos reagentes e, portanto, um aumento da velocidade da reação. A Figura 3.8 mostra as curvas de distribuição das energias de Maxwell-Boltzmann das moléculas reagentes em duas temperaturas T_1 e T_2 .

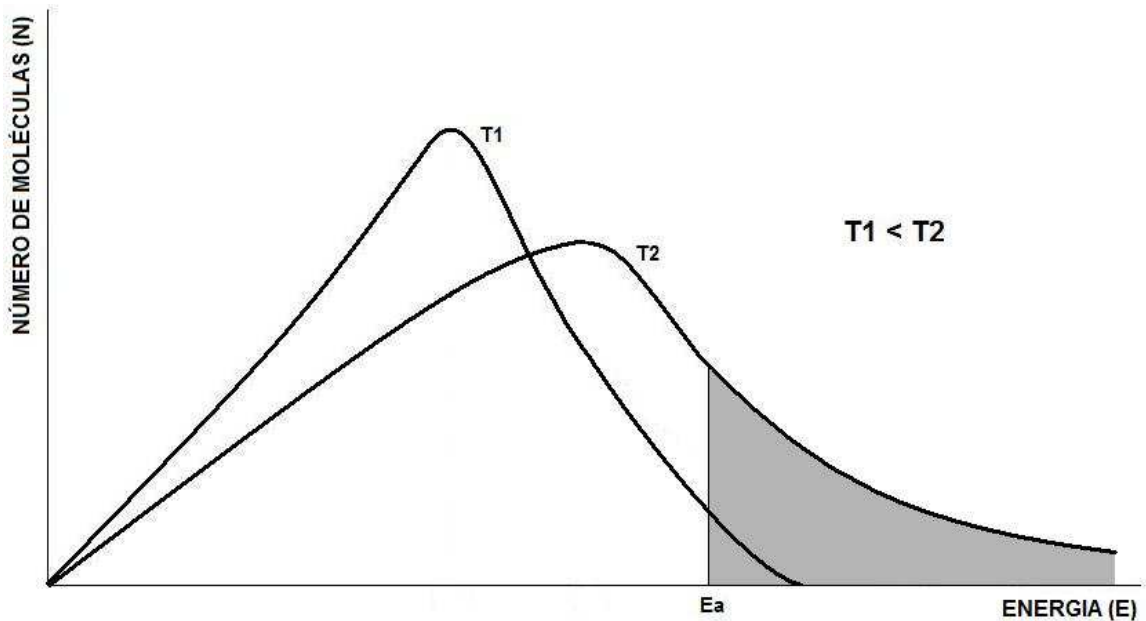


Figura 3.8 – Gráfico da distribuição das energias de Maxwell-Boltzmann das moléculas em duas temperaturas diferentes (Carvalho, 1973).

As moléculas com energias cinéticas extremas (máximas e mínimas) são pouco numerosas. À medida que o valor de energia cinética tende para o valor médio, vai aumentando o número de moléculas com as respectivas energias. A elevação da temperatura produz um aumento da energia cinética média das moléculas. Considerando que E_a seja a energia de ativação do processo, e $e^{-E_a/RT}$ é a fração de moléculas com energia igual ou maior que a energia de ativação representada pela área em destaque na Figura 3.8. Com isso o número de moléculas com energia cinética mais elevada que a energia de ativação na temperatura T_1 é muito pequena, por isso a velocidade da reação é baixa. Por outro lado, na temperatura T_2 o número de moléculas com energia cinética maior que a

energia de ativação é maior e suficiente para que a reação se realize com velocidade satisfatória (Carvalho, 1973).

4. METODOLOGIA

O tanino vegetal estudado foi fornecido pela empresa Tanac S/A. Este tanino foi utilizado para preparar uma resina que atuou na captura de íons prata (Ag^+) em soluções padrão preparadas a partir do reagente analítico nitrato de prata. Em um reator de vidro foi adicionado 1000mL da solução padrão na concentração desejada do metal onde foi acrescentada uma quantidade determinada da resina do tanino de acácia (RTA) permanecendo sob agitação e temperatura constante (Figura 4.2). Alíquotas da solução foram coletadas em intervalos que variaram de 10 minutos a 80 minutos e analisadas por espectroscopia de absorção atômica de chama. Com este sistema foram estudados os efeitos das variáveis do processo de adsorção mostrados na Figura 4.1, além do estudo cinético e termodinâmico do sistema de adsorção de prata.

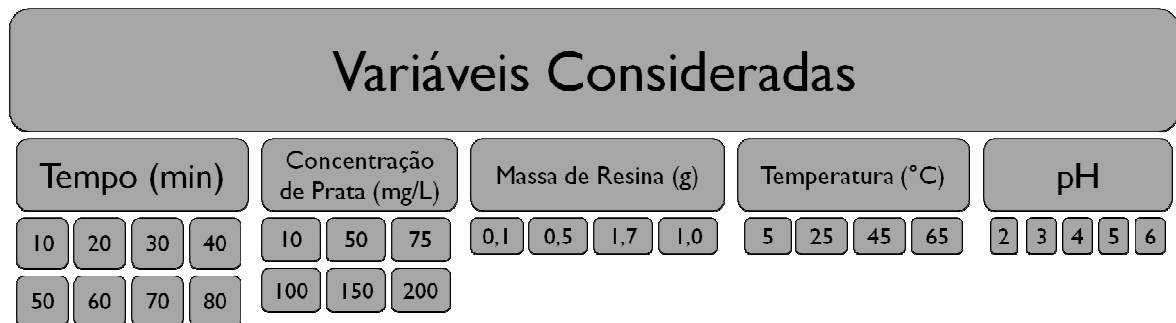


Figura 4.1 – Variáveis consideradas para este estudo.

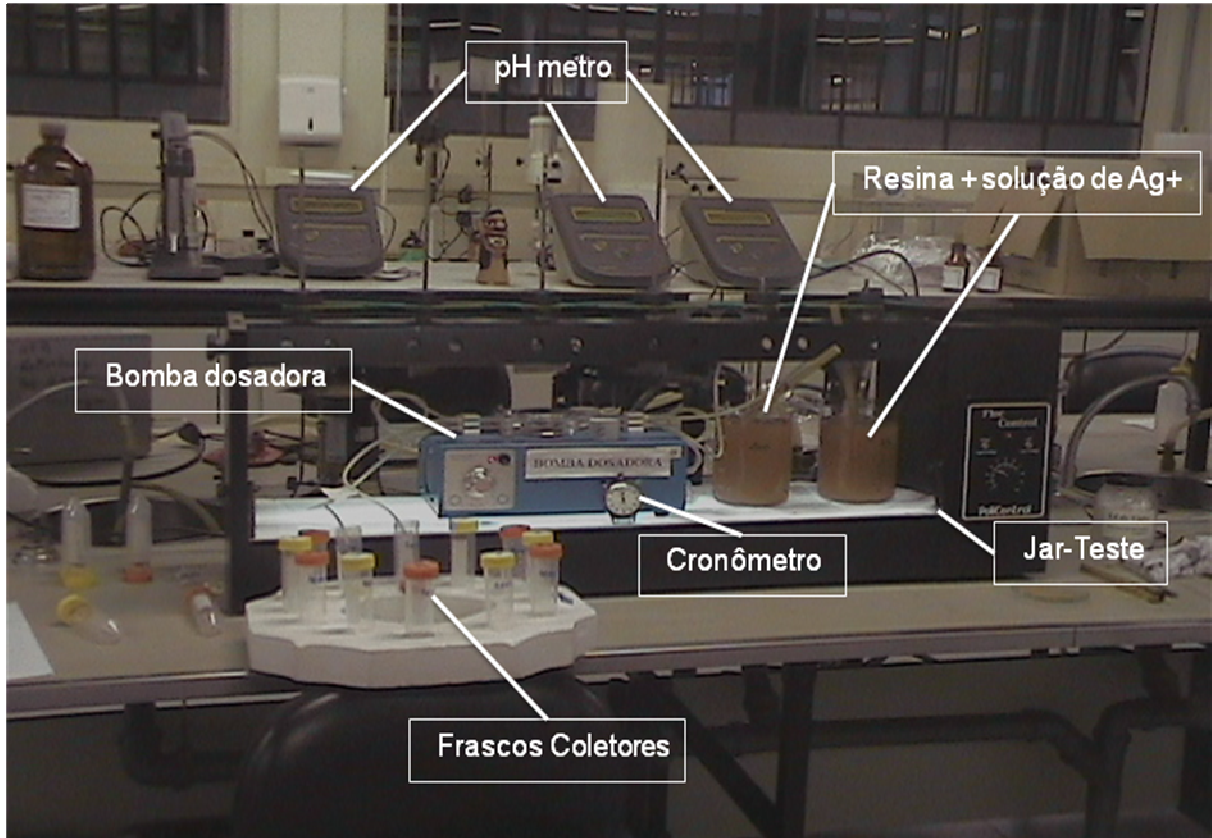


Figura 4.2 – Montagem dos equipamentos utilizados no estudo cinético e de equilíbrio.

4.1. Soluções Padrão

Uma série de ensaios foram realizados para determinar o mecanismo, a isoterma e a cinética de adsorção. Para isso, foi preparado uma solução de prata pela dissolução de AgNO_3 p.a. marca Vetec em diferentes concentrações. O pH das soluções iniciais de prata foi medido (Digimed DM-20) e ajustado pela adição de HNO_3 e NaOH , ambos reagentes analíticos marca Vetec.

4.2. Resina de Tanino de Acácia Negra (RTA)

A resina foi preparada com 30g de tanino de acácia negra solubilizados em 100ml de água deionizada a 333K e transferidos para um reator sob aquecimento e refluxo. Após foram adicionadas 0,5g de ácido oxálico e a mistura reacional permaneceu sob aquecimento e refluxo por 60 minutos. A seguir foram adicionados ao reator 20mL de formaldeído e 10mL de uma solução saturada de ácido oxálico permanecendo por mais 30 minutos sob refluxo. Foram adicionados 100mL de água

deionizada aquecida a fim de promover a separação das fases. Esta etapa permaneceu por mais 60 minutos sob as condições acima (Vital et. al., 2001). O produto foi resfriado e lavado em funil de Büchner com água deionizada e transferido a um vidro relógio para secagem em estufa por 24h a 313K. Foram obtidas partículas com granulometrias de >48mesh, 48-100mesh, 100-200mesh e <200mesh (ASTM). A resina foi comparada com o tanino de acácia negra por termogravimetria (TGA Q500IR TA instruments) a fim de diferenciar os materiais pela perda de massa de ambos a uma taxa constante de 20°C/min em fluxo de nitrogênio.

4.3. Estudos de Adsorção

Os ensaios para o estudo das isotermas de adsorção e adsorção cinética foi realizado com 1g da resina (RTA) em 1000mL de solução de prata na concentração desejada. A solução foi transferida para um frasco de 1000mL sob agitação constante em equipamento Jar-test (Jar-Test Policontrol) a temperatura ambiente. A cada intervalo de tempo de 10 minutos uma alíquota da solução (10mL) foi retirada e analisada por espectroscopia de absorção atômica (Varian AS55) utilizando padrões de $(4,0 \pm 0,1)$ mg/L, $(8,0 \pm 0,1)$ mg/L e $(12,0 \pm 0,1)$ mg/L no comprimento de onda de 338,3nm, segundo as especificações do aparelho. As amostras foram lidas em duplicata. Os ensaios foram realizados nas concentrações de 10mg/L, 50mg/L, 75mg/L, 100mg/L 150mg/L e 200mg/L em prata. As quantidades adsorvidas (Q, mg/g) foram calculadas como segue:

$$Q = \frac{(C_0 - C_f)V}{W} \quad (4.1)$$

Onde C_0 e C_f são a concentração inicial e final da solução de prata (mg/L), respectivamente, V é o volume utilizado da solução (L) e W é a massa utilizada da resina RTA (g).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Resina de Tanino de Acácia Negra (RTA)

A reação do formaldeído com o tanino de acácia pode ser reconhecida pela análise termogravimétrica do tanino de acácia negra e da resina sintetizada. A Figura 5.1 e a Figura 5.2 mostram os termogramas do tanino de acácia negra e da resina, respectivamente, com perda de massa de água numa faixa de temperatura de 143,38 a 148,69°C. A partir da faixa de temperatura de 197,21 a 243,46°C ocorre uma perda de massa do tanino de acácia e da resina até 800°C. A curva em azul nos termogramas indica que a massa diminui com número de eventos térmicos diferentes para o tanino de acácia negra e para a resina, especialmente na faixa de temperatura de 0 a 350°C, o que sugere uma diferença na natureza dos materiais.

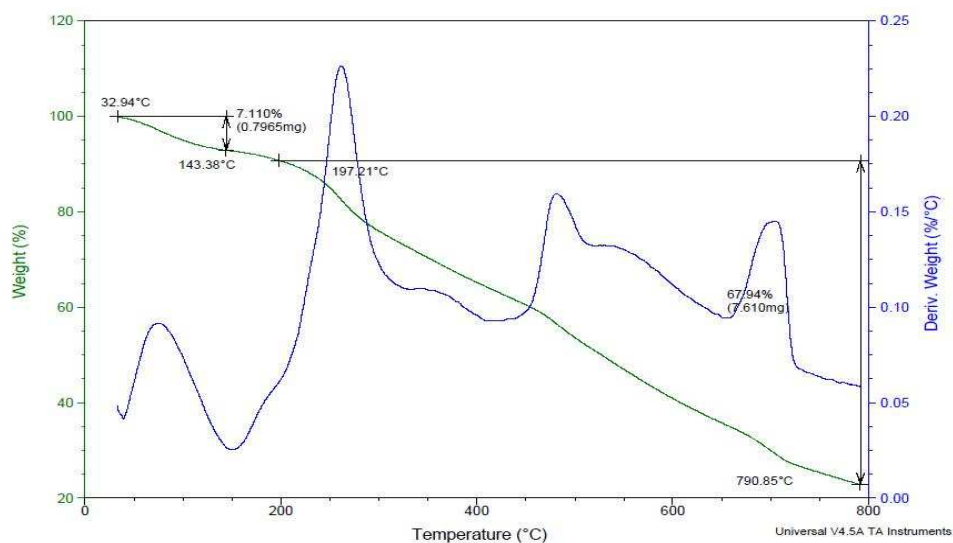


Figura 5.1 - Termograma do tanino de acácia negra com fluxo de nitrogênio de 20°C/min. TGA Q500IR TA instruments.

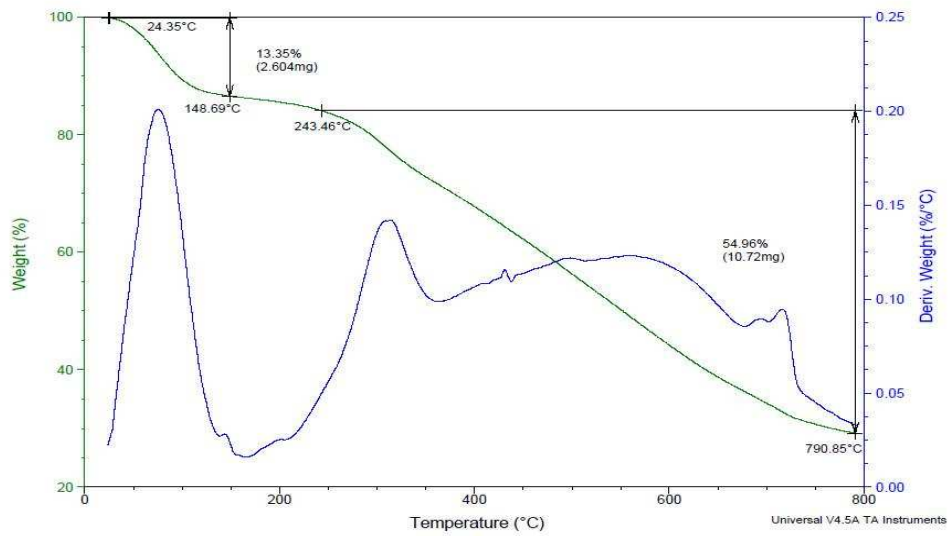


Figura 5.2 - Termograma da resina RTA com fluxo de nitrogênio de 20°C/min. TGA Q500IR TA instruments.

5.2. Efeito do pH

A quantidade de Ag^+ removida da solução foi consideravelmente afetada pelo pH inicial. Com uma concentração inicial de 100mg/L em Ag^+ , ocorre a remoção de prata a partir do pH 2,0 aumentando até pH 5,0 quando o sistema permanece constante e atinge a adsorção máxima (mostrado na Figura 5.3). Em níveis baixos de pH, íons H^+ provavelmente competem com os íons metálicos pelos sítios ativos da resina diminuindo a adsorção. Por outro lado, em valores maiores que pH 8,0 a prata precipita e os grupos fenólicos do tanino seriam mais facilmente oxidados (Liu, 2008; Sengil, 2008). De qualquer maneira, o pH do sistema diminui independente do pH inicial da solução o que sugere que o sistema de adsorção se dá pela liberação de hidrogênios na solução.

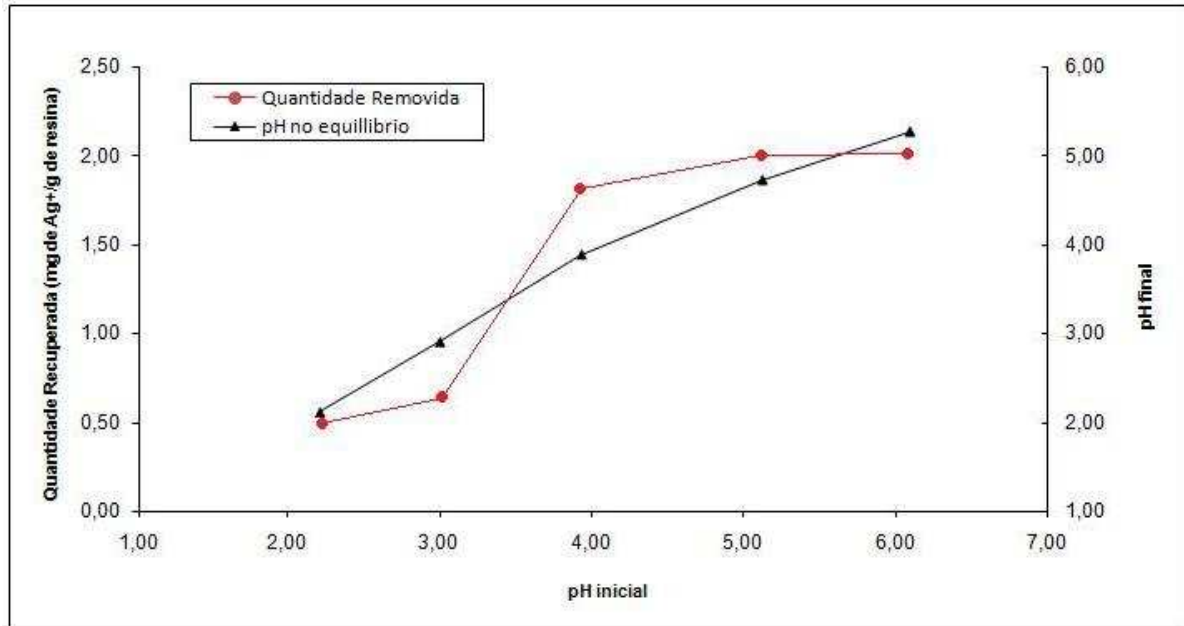


Figura 5.3 - Efeito do pH na adsorção de Ag⁺ pela resina de tanino de acácia negra (RTA). Condições: 100mL de solução 100mg/L em Ag⁺ a 298K, partículas 100-200 mesh, 0,1g de resina e tempo de 80 minutos.

5.3. Efeito do Tamanho da Partícula

O estudo da influência do tamanho da partícula foi conduzido com uma solução de concentração inicial de 100mg/L em Ag⁺ com diferentes tamanhos de partículas da RTA em pH 5,0 a 298K. Os resultados mostrados na Figura 5.4 indicam que a capacidade de adsorção aumenta com a diminuição do tamanho da partícula. Isto pode ser atribuído a maior área superficial das partículas do adsorvente sobre o metal. O efeito da área superficial aumenta com a diminuição do tamanho da partícula e como consequência, a capacidade de saturação por unidade de massa do adsorvente aumenta. Isto pode ser explicado pelo fato de que para uma partícula pequena uma grande área superficial está exposta aos íons Ag⁺ em solução o que resulta numa maior disposição para a transferência de massa (íons Ag⁺) por unidade de área superficial do que quando usadas partículas maiores (Liu, 2008).

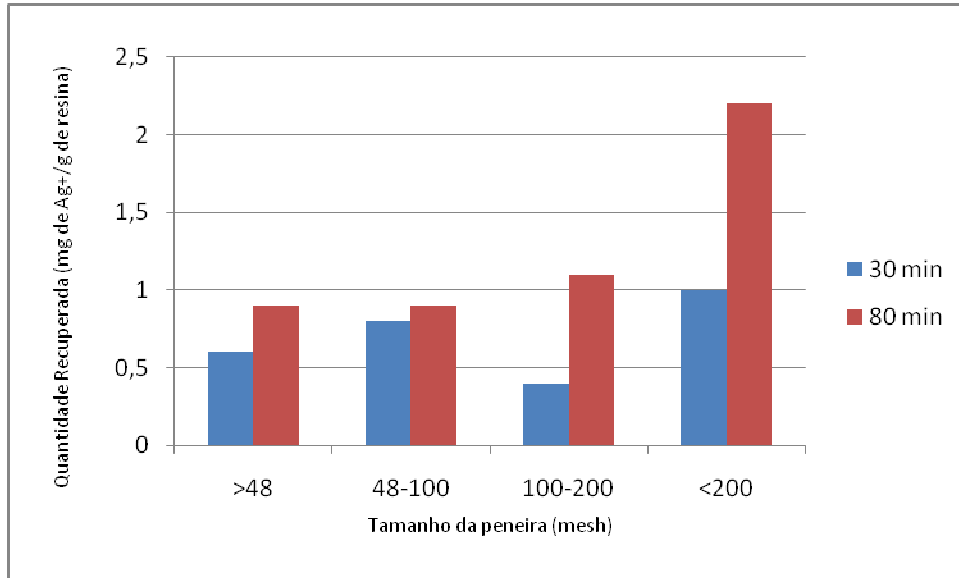


Figura 5.4 - Efeito do tamanho da partícula na adsorção de Ag⁺ pela resina de tanino de acácia negra (RTA). Condições: 100mL de solução 100mg/L em Ag⁺ a 298K, 0,1g de resina RTA e pH 5,0.

5.4. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são importantes para descrever como o soluto interage com o adsorbente. Portanto, para definir o modelo de adsorção neste estudo foram testadas três equações, Langmuir, Freundlich e Temkin (Liu, 2008) que utilizadas em suas formas lineares (equação 5.1, equação 5.2 e equação 5.3, respectivamente) e utilizando o método de regressão linear com o auxílio de um software (Microsoft Excel 2007) foi possível determinar os coeficientes para cada modelo de isoterma mostrados na Tabela 5.1. Os valores das constantes das equações de isotermas são apresentados na Tabela 5.2.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e \quad (5.1)$$

$$\log Q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5.2)$$

$$Q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (5.3)$$

Onde Q_e (mg/g) e C_e (mg/L) são a quantidade adsorvida do soluto por unidade de massa do adsorbente e a concentração final do soluto em solução no equilíbrio, respectivamente. K_L e a_L são as constantes isotérmicas de Langmuir. K_F é a constante de Freundlich e $1/n$ é o expoente da equação de Freundlich. A é a constante de isoterma de Temkin, B pode ser descrito com sendo RT/b , onde R é a constante dos gases, T a temperatura absoluta e b a constante relacionada com o calor de adsorção.

Tabela 5.1 – Coeficientes da regressão linear determinados para as equações isotermas. Dados obtidos com o auxílio do software Microsoft Excel 2007.

Langmuir					Freundlich					Temkin				
Ce	Ce/Qe	a	b	r ²	log Ce	log Qe	a	b	r ²	Qe	ln Ce	a	b	r ²
7,1	3,7	0,0192	1,6255	0,54	0,85	0,28	0,8647	-0,2703	0,93	1,9	1,96	10,03	-17,259	0,97
8,0	1,8				0,90	0,65				4,5	2,08			
55,0	2,6				1,74	1,32				21	4,01			
72,0	2,9				1,86	1,40				25	4,28			
112,0	3,3				2,05	1,53				34	4,72			
162,0	5,1				2,21	1,51				32	5,09			

Tabela 5.2 – Constantes isotérmicas de Langmuir, Freundlich e Temkin.

Langmuir				Freundlich				Temkin			
KL	aL	r ²	D.P.	KF	n	r ²	D.P.	B	A	r ²	D.P.
(L/g)	(L/mg)			(mg/g)/(mg/L) ^{1/n}					(L/g)		
0,62	0,012	0,54	0,41	0,54	1,16	0,93	0,10	10,03	0,18	0,97	0,05

Os valores de desvio padrão (D.P.) e coeficiente de correlação (r^2), apresentados na tabela acima indicam que a equação de Temkin se ajustou melhor aos resultados experimentais do que as equações de Langmuir e Freundlich. No entanto, as curvas de adsorção mostradas na Figura 5.5 sugerem que o modelo de Langmuir também pode descrever este sistema, pois se aproxima

consideravelmente aos valores encontrados em cada ponto de C_e e, também, a isoterma de Temkin. Mesmo assim, quando o valor de Q_0 , baseado na equação de Langmuir, calculado pela razão K_L/a_L , foi encontrado, este apresentou um valor acima do esperado (51,66mg/g) quando deveria resultar em um valor próximo a saturação da resina. Talvez se a curva apresentasse mais intervalos de concentração, o valor de Q_0 poderia se aproximar ao valor real de saturação da resina. Substituindo os valores para as constantes de Temkin na equação (3.5) é possível encontrar o valor teórico de aproximadamente 31,55mg/g que, quando comparado com o valor experimental de 34,00mg/g apresenta uma boa aproximação.

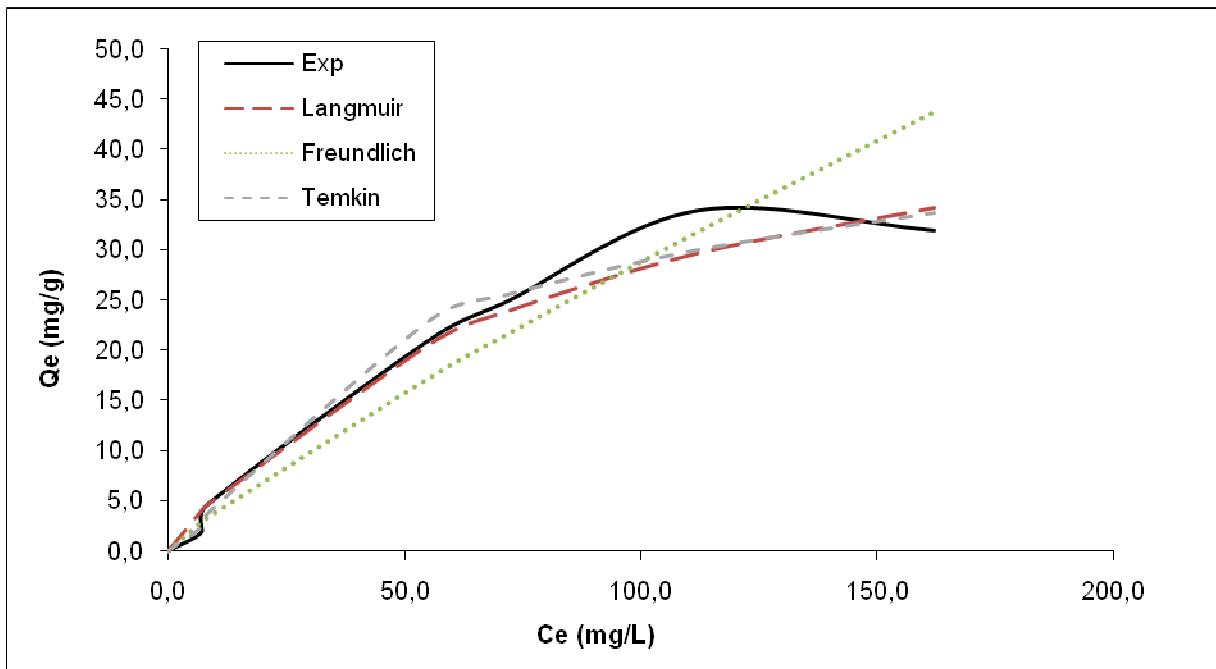


Figura 5.5 – Isotermas de equilíbrio para Ag^+ em RTA. Condições: partículas 100-200mesh, 1g de RTA/1L de solução de Ag^+ , 298K e pH 5,0.

A partir da Figura 5.5 se pode perceber que inicialmente a adsorção aumenta com a concentração. O declive na curvatura da isoterma experimental mostra que para os valores mais elevados de C_e as quantidades adsorvidas são desprezíveis, provavelmente isto é possível devido a baixa atividade dos sítios ativos disponíveis no final do processo de adsorção e/ou a dificuldade dos íons Ag^+ em se deslocar e penetrar no adsorvente indicando que o processo alcançou o equilíbrio

(Özacar, 2008; Sengil, 2009 A). No intervalo de zero a 75mg/L para C_e se observa que os modelos de Langmuir e Temkin se aproximam dos valores experimentais, sugerindo que em baixas concentrações o sistema pode ser descrito por ambos.

5.5. Estudo Cinético

A cinética é um parâmetro importante para o desenvolvimento dos sistemas de adsorção e é necessária para determinar as condições ideais na remoção de íons em solução. Uma condição importante a ser determinada é o tempo de contato necessário para que o sistema entre em equilíbrio, ou seja, o tempo ideal para que a quantidade removida de íons passe a ser constante. A Figura 5.6 mostra a variação da quantidade adsorvida de íons Ag^+ pelo tempo de contato com a resina RTA em diferentes concentrações iniciais.

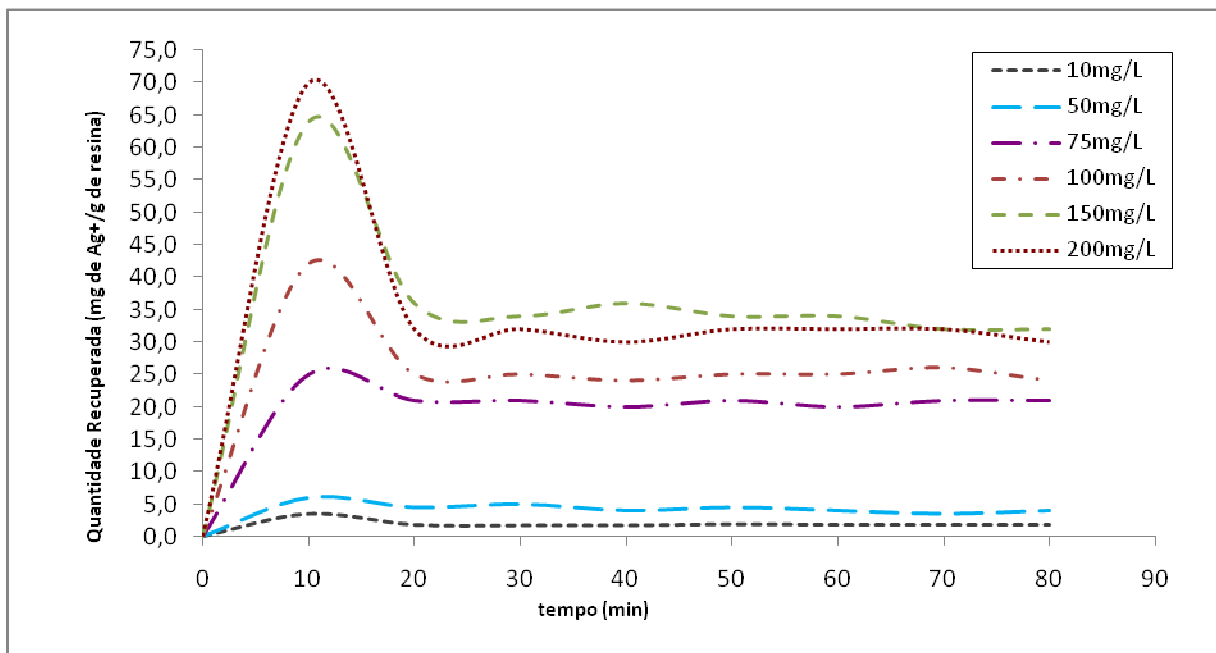


Figura 5.6 – Efeito do tempo de contato na adsorção de Ag^+ pela resina RTA. Condições: 1g de RTA/1L de solução, partículas 100-200mesh, 298K e pH 5,0.

A quantidade de Ag^+ adsorvida aumenta com o aumento do tempo de contato até estabelecer um equilíbrio em 30 minutos. No entanto, até o intervalo de 10 minutos a adsorção se dá de forma acelerada passando por uma dessorção

quando, então, alcança o equilíbrio. Esta adsorção inicial dos íons Ag^+ se deve possivelmente ao fato de que no início do processo todos os sítios da resina estão disponíveis para uma alta concentração de íons Ag^+ . No intervalo entre 10 e 20 minutos ocorre uma dessorção dos íons Ag^+ . Como o processo se dá pela diminuição do pH o que faz aumentar a concentração de íons H^+ na solução, esta perda na adsorção acontece provavelmente pelo fato de se estabelecer uma competição entre os íons Ag^+ e os íons H^+ até que a concentração de ambos os íons cheguem a um equilíbrio, como de fato ocorre nos intervalos a partir de 30 minutos (Kratochvil e Volesky, 1998). Esta competição pelos sítios ativos da resina fica evidenciada quando o mesmo ensaio foi realizado em solução tamponada em acetato como mostrado na Figura 5.7.

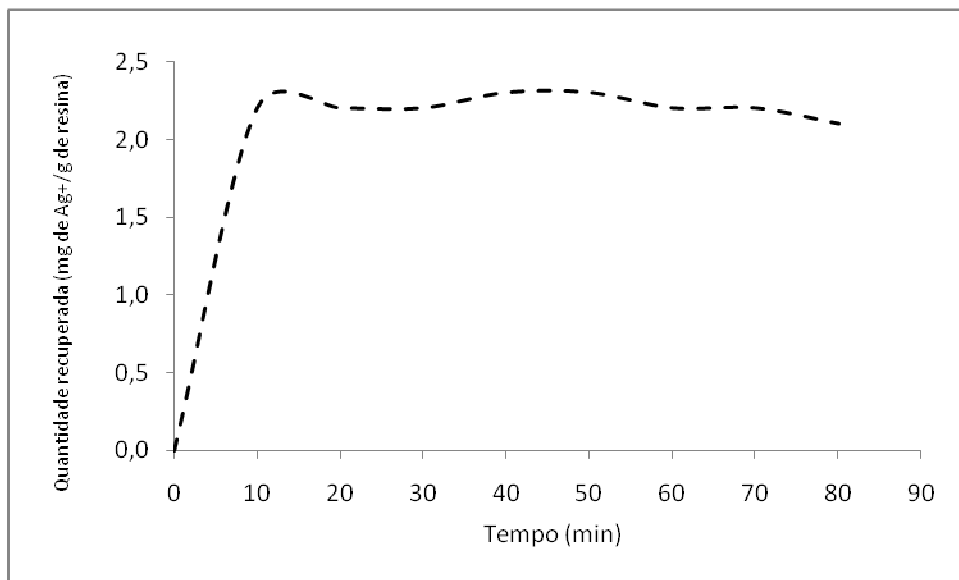


Figura 5.7 – Ensaio de adsorção de Ag^+ pela resina RTA em solução tamponada em acetato. Condições: 100mL de solução 100mg/L em Ag^+ , 1g de resina RTA, partículas 48-100mesh, 298K, pH 5,5 (tampão).

Quando o ensaio foi realizado nas condições mencionadas, a dessorção de Ag^+ não ocorre. Isto se deve ao fato de que os íons H^+ gerados durante o processo passam a fazer parte do sistema tampão não interferindo no processo de adsorção. A Figura 5.8 mostra que para uma mesma concentração inicial de Ag^+ esta dessorção acontece independentemente da quantidade de resina adicionada ao sistema. Neste caso quando comparadas as figuras 5.7 e 5.8 fica claro que o

equilíbrio no ensaio utilizando solução tamponada é atingido no mesmo intervalo de tempo onde ocorre a dessorção para a curva 1g.

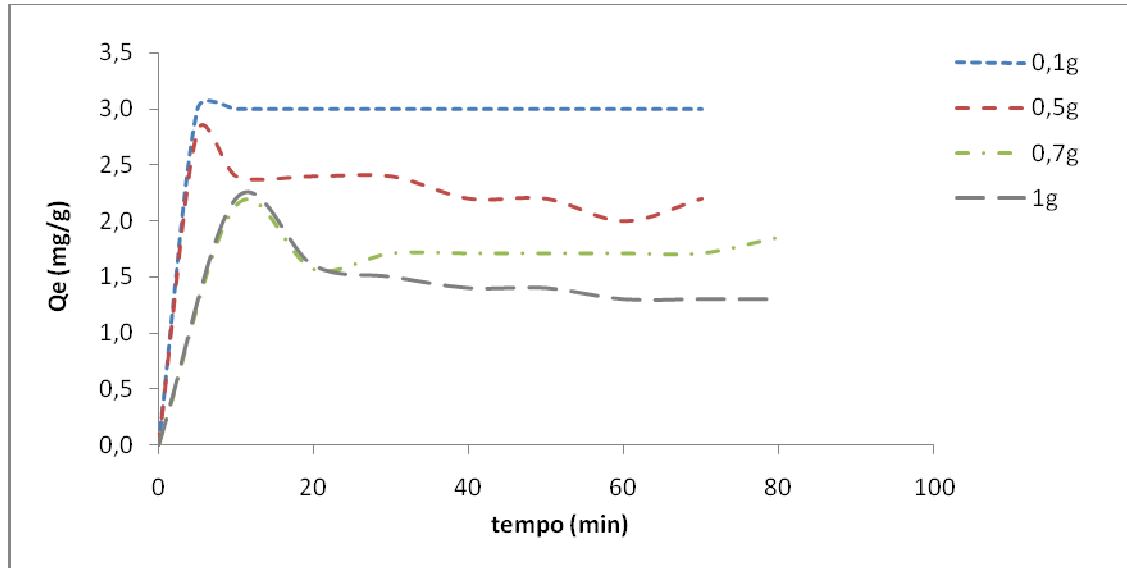


Figura 5.8 - Ensaio de adsorção de Ag⁺ pela resina RTA. Condições: 100mL de solução 100mg/L em Ag⁺, partículas 48-100mesh, 298K, pH 5,0.

As demais curvas também apresentam o sinal de dessorção, variando apenas o intervalo de tempo onde esta ocorre. Na curva 0,5g se dá no tempo de 5 minutos e em 10 minutos para as curvas 0,7g e 1g. Há exceção para a curva 0,1g que não apresenta sinais de dessorção, provavelmente por que este apareça num intervalo de tempo inferior a 5 minutos.

Vários modelos podem ser utilizados para descrever o comportamento cinético dos processos de adsorção. Neste trabalho foram testadas três equações cinéticas, comumente citadas na literatura (Liu, 2008; Özacar, 2008; Liao, 2004), pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e Elovich. As formas lineares destas equações podem ser descritas como:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (5.4)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5.5)$$

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (5.6)$$

Onde Onde Q_t (mg/L) é a quantidade do soluto adsorvido no tempo t , Q_e (mg/L) é a quantidade adsorvida no equilíbrio, k_1 e k_2 (1/min) são as constantes cinéticas, α é a constante de adsorção inicial (mg/g.min) e o parâmetro β esta relacionado com a extensão da superfície do adsorbente e com a energia de ativação para quimiosorção (g/mg).

A partir das equações (5.4), (5.5) e (5.6) foi investigada qual ordem cinética melhor descreve a adsorção da prata pela resina RTA em diferentes concentrações iniciais deste íon utilizando o método de regressão linear. A Figura 5.9 representa o gráfico $\log(Q_e - Q_t)$ versus t para a equação da pseudo-primeira-ordem, a Figura 5.10 mostra o gráfico para a equação da pseudo-segunda-ordem, t/Q_t versus t e a Figura 5.11 apresenta o gráfico para a equação de Elovich, Q_t versus $\ln t$. Os valores para as constantes de ordem cinética, k_1 e k_2 para as equações da pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem, respectivamente, as quantidades adsorvidas no equilíbrio, Q_e para cada concentração inicial e os parâmetros da equação de Elovich foram calculados a partir dos gráficos mencionados e são apresentados na Tabela 5.3.

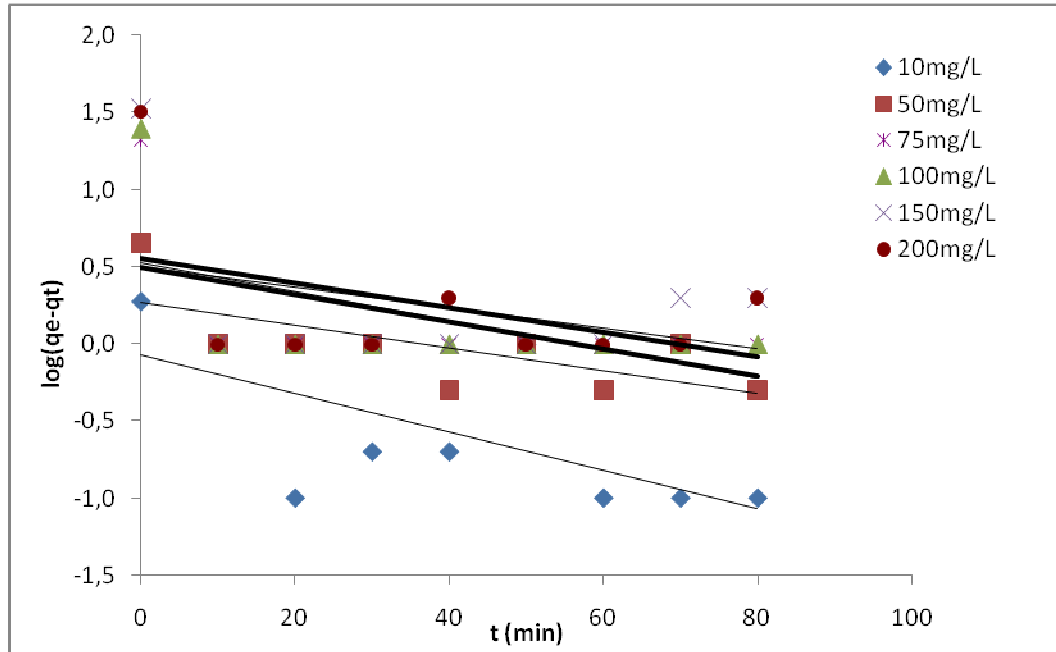


Figura 5.9 – Gráfico da equação de pseudo-primeira-ordem para a adsorção de Ag^+ em resina RTA em diferentes concentrações iniciais. Condições: Partículas 100-200mesh, 298K e pH 5,0.

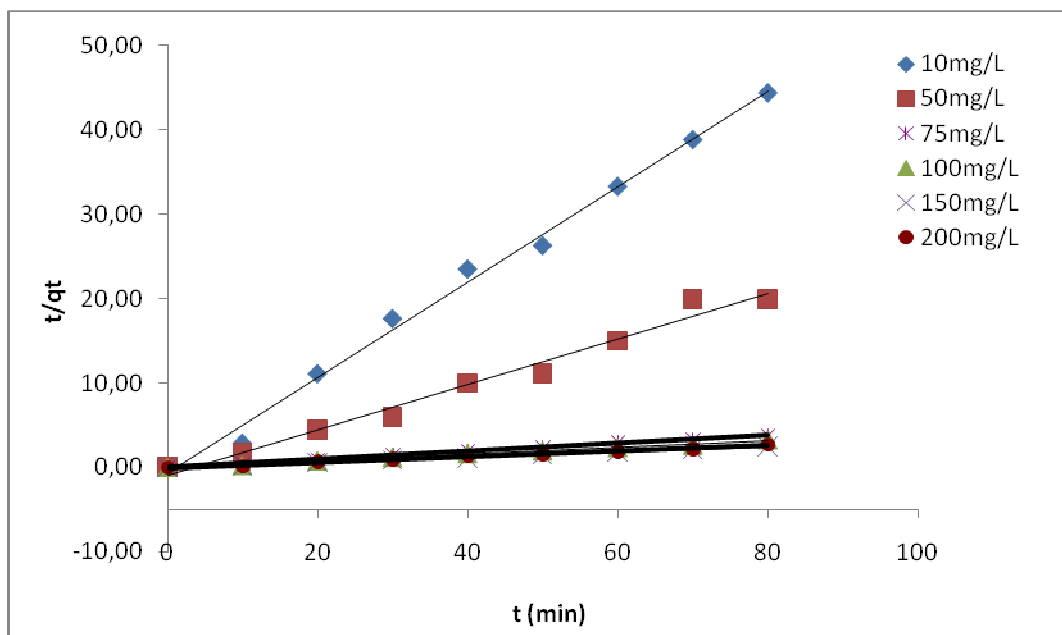


Figura 5.10 - Gráfico da equação de pseudo-segunda-ordem para a adsorção de Ag^+ em resina RTA em diferentes concentrações iniciais. Condições: Partículas 100-200mesh, 298K e pH 5,0.

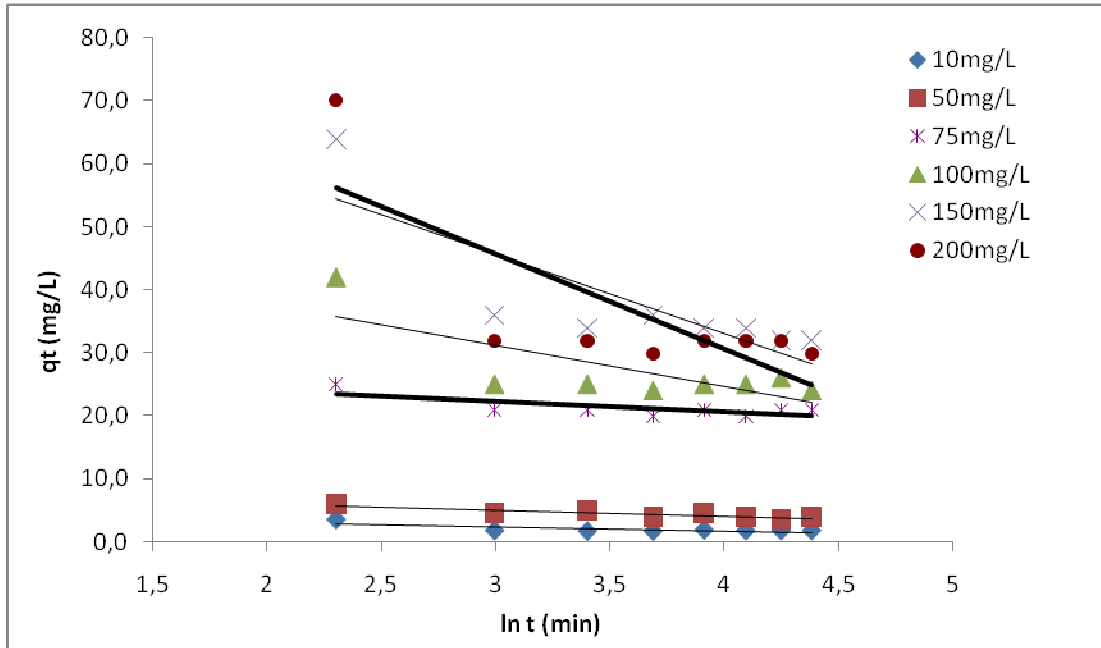


Figura 5.11 - Gráfico da equação de Elovich para a adsorção de Ag^+ em resina RTA em diferentes concentrações iniciais. Condições: Partículas 100-200mesh, 298K e pH 5,0.

Para este estudo foram considerados todos os intervalos de tempo, ou seja, de zero a 80 minutos. Deste modo, foi admitido que o sistema seja descrito por apenas uma ordem cinética, o que provavelmente não ocorre, como evidenciado na Figura 5.6 que mostra uma correlação entre as curvas, no intervalo entre zero e 10 minutos, diferente do restante do sistema. Este fenômeno pode ser melhor investigado diminuindo os intervalos de tempo nos ensaios de adsorção.

Tabela 5.3 – Comparação entre as equações cinéticas. Valores das constantes cinéticas k_1 e k_2 , quantidades adsorvidas experimental e calculada, $Q_{e,exp}$ e $Q_{e,cal}$ e parâmetros da equação de Elovich. Dados obtidos com o auxílio do software Microsoft Excel 2007.

pseudo-primeira-ordem						pseudo-segunda-ordem					Elovich		
C0 (mg/L)	$Q_{e,exp}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	$Q_{e,cal}$ (mg/g)	r^2	D.P.	C0 (mg/L)	k_2 (g/mg min)	$Q_{e,cal}$ (mg/g)	r^2	D.P.	α (mg/g min)	β (g/min)	r^2
9,0	1,9	0,029	0,84	0,42	1,90	9,0	0,546	1,77	0,99	0,17	2,225	1,568	0,54
44,5	4,5	0,017	1,85	0,47		44,5	0,076	3,72	0,97		162,085	1,030	0,77
76,0	21,0	0,020	3,16	0,30		76,0	0,144	20,62	0,99		5,865E+17	0,594	0,56
97,0	25,0	0,021	3,37	0,30		97,0	0,031	24,27	0,99		1,085E+123	0,152	0,57
146,0	34,0	0,015	3,20	0,13		146,0	0,011	31,45	0,99		-	0,079	0,68
194,0	32,0	0,002	3,59	0,19		194,0	0,016	30,12	0,99		-	0,067	0,59

Os coeficientes de correlação (r^2) para a equação de pseudo-primeira-ordem obtidos para todas as concentrações foram muito baixos e os valores de $Q_{e,cal}$, também não foram razoáveis, sugerindo que esta equação não descreve o sistema de adsorção estudado. No caso da equação de Elovich os coeficientes de correlação ficam entre 0,54 e 0,77 indicando que esta equação também não pode ser usada para descrever o sistema de adsorção. No entanto, para a equação de pseudo-segunda-ordem, os valores de coeficientes de correlação foram de 0,99 para cinco das seis concentrações estudadas. Do mesmo modo, os valores de $Q_{e,cal}$ se aproximaram consideravelmente dos valores de $Q_{e,exp}$ o que sugere que esta equação provavelmente descreve o sistema proposto. De qualquer modo outros ensaios devem ser realizados a fim de confirmar os resultados obtidos neste estudo, principalmente para determinar se o sistema é composto por uma ou mais ordens cinéticas como mencionado anteriormente.

5.6. Estudo Termodinâmico

A fim de determinar os parâmetros termodinâmicos para o sistema de adsorção, foram conduzidos ensaios em diferentes temperaturas na ordem de 278K, 298K, 318K e 328K com 1g de resina RTA em 1L de solução 150mg/L em Ag^+ , indicado na Figura 5.12.

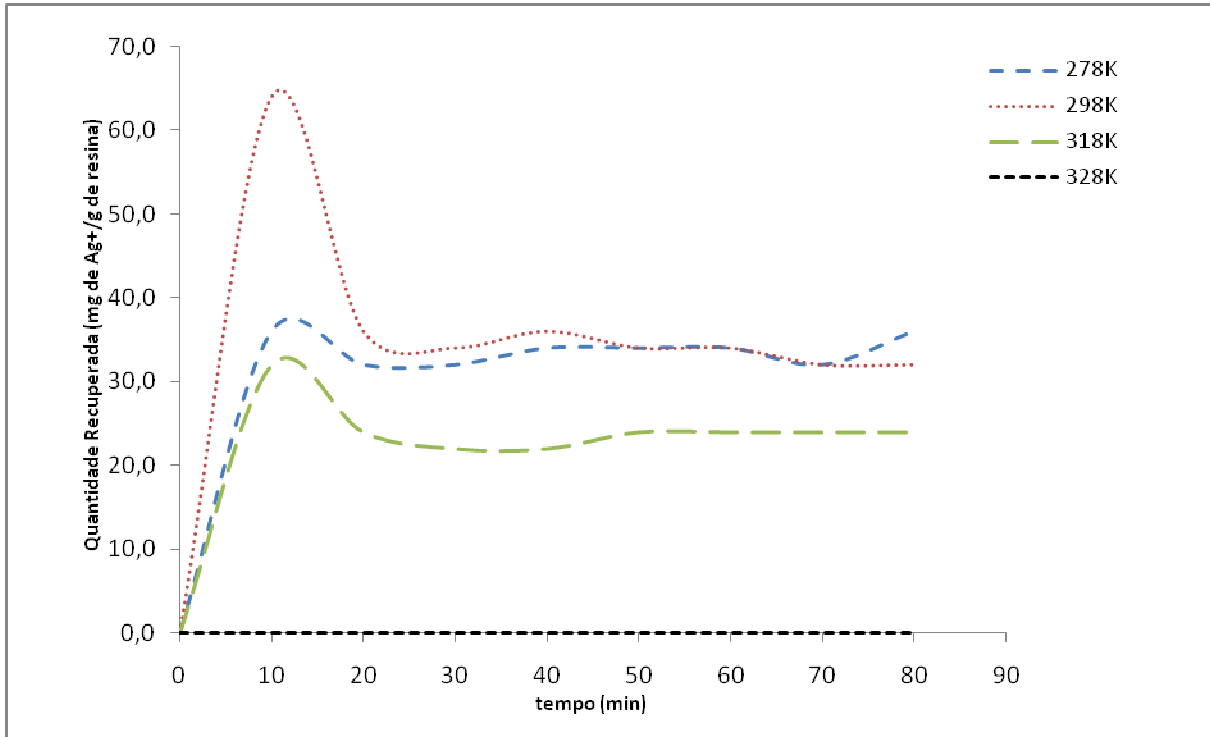


Figura 5.12 – Gráfico da quantidade adsorvida de Ag^+ em diferentes temperaturas. Condições: 1g de resina RTA em 1L de solução 150mg/L em Ag^+ , partículas 100-200mesh e pH 5,0.

As curvas indicam que ocorreu adsorção de prata somente nas temperaturas de 278K, 298K e 318K. Outro ponto importante é que o processo de dessorção, caracterizado pelo pico no intervalo de tempo de 10 minutos, continua ocorrendo mesmo em diferentes temperaturas. No entanto, para a temperatura de 328K não houve adsorção. Isto pode ser explicado pelo fato de que a temperaturas mais elevadas uma adsorção física é desfavorecida como mostrado, anteriormente, na Figura 3.6. Os parâmetros termodinâmicos comuns como variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), variação da entalpia (ΔH°), variação da entropia (ΔS°) e energia de ativação (E_a) foram estimados para avaliar a viabilidade e natureza do processo de adsorção.

A variação da energia livre de Gibbs é relacionada com a constante de equilíbrio pela equação:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e \quad (5.7)$$

Onde T é a temperatura em K (Kelvin), R é a constante dos gases em J/mol.K e K_e é a constante termodinâmica de equilíbrio. Esta constante (K_e) pode ser definida como:

$$K_e = \frac{Q_{e'}}{C_e} \quad (5.8)$$

Onde $Q_{e'}$ é a quantidade de soluto adsorvido por litro (mg/L) e C_e é a concentração no equilíbrio (mg/L). De acordo com a termodinâmica, a energia livre de Gibbs também é relacionada com a variação da entalpia (ΔH°) e variação de entropia (ΔS°), como segue:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (5.9)$$

Assim, quando a equação (5.20) é substituída na equação (5.22), encontramos uma forma da equação de Van't Hoff descrita como:

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (5.10)$$

A energia de ativação do processo de adsorção pode ser determinada através da equação de Arrhenius, como segue:

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5.11)$$

Onde, k_2 é a constante cinética de pseudo-segunda-ordem determinada anteriormente, A é a constante de Arrhenius, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases e T é a temperatura.

O valor para a variação de entalpia e variação de entropia foram calculados segundo a função $f(1/T) = \ln K_e$ de acordo com a equação de Van't Hoff (5.23) e utilizando o método de regressão linear como mostra a Tabela 5.4. Os valores de K_e foram calculados a partir da equação (5.21), onde C_e e Q_e foram obtidos, experimentalmente, nas condições de concentração inicial de 150mg/L em Ag^+ , pH 5,0, partículas com 100-200 mesh e 1g de resina RTA em 1L de solução nas temperaturas de 278K, 298K e 318K. Os valores para variação da energia livre de Gibbs foram determinados segundo a equação (5.20). O valor para a energia de ativação foi determinado pela função $f(1/T) = \ln k_2$ de acordo com a equação de Arrhenius (5.24) e utilizando o método de regressão linear como mostra a Tabela 5.4. As variáveis termodinâmicas encontradas para o sistema estudado são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.4 – Coeficientes da regressão linear para as equações de Van't Hoff e Arrhenius. Dados obtidos com o auxílio do software Microsoft Excel 2007. $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$

Van't Hoff									Arrhenius						
T	1/T	C_e	Q_e'	K_e	$\ln K_e$	a	b	r^2	T	1/T	k_2	$\ln k_2$	a	b	r^2
(K)		(mg/L)	(mg/L)						(K)		(g/mg min)				
278	0,0036	110	34,00	0,309	-1,174	753,22	-4,83	0,75	278	0,0036	0,003	-5,969	-1254,40	-1,292	0,39
298	0,0034	112	34,00	0,304	-1,192				298	0,0034	0,006	-5,118			
318	0,0032	110	24,00	0,218	-1,522				318	0,0032	0,004	-5,494			

Tabela 5.5 – Variáveis termodinâmicas para a adsorção de Ag^+ em resina RTA. Dados obtidos com o auxílio do software Microsoft Excel 2007.

T	K_e	k_2	ΔG°	ΔS°	ΔH°	E_a
(K)		(g/mg min)	(kJ/mol)	(J/molK)	(kJ/mol)	(kJ/mol)
278	0,309	0,003	2,714	-31,854	-6,262	10,429
298	0,304	0,006	2,954			
318	0,218	0,004	4,025			

O valor negativo para ΔH° indica a natureza exotérmica do processo de adsorção, enquanto sua magnitude indica ser a adsorção um processo eminentemente físico. O valor negativo para a entropia indica que o volume livre no estado final do processo é menor que no estado inicial. Assim, se o processo de adsorção para este estudo for descrito como $RH^+ + Ag^+ \rightarrow RAg^+ + H^+$, para um raio

atômico da prata maior que o raio atômico do hidrogênio, a entropia do processo diminui do estado inicial para o estado final. Os valores positivos para ΔG° indicam que o processo ocorre com absorção de energia. Na temperatura de 278K o valor para a constante K_e foi maior quando comparado ao valor na temperatura de 318K o que indica, conforme a equação (5.21), que a adsorção de Ag^+ foi mais efetiva necessitando de uma menor absorção de energia no processo evidenciado pela magnitude dos valores de ΔG° . Portanto, o sistema se comporta melhor em condições que apresentem baixas temperaturas no que se refere à formação dos produtos, ou seja, a quantidade adsorvida de prata. Observando os valores de k_2 para as mesmas temperaturas (278K e 318K) se pode dizer que a reação ocorre com velocidade maior quanto maior for a temperatura ao qual o processo é submetido, mesmo que as quantidades adsorvidas de prata sejam menores. Isto se deve ao fato de que a temperaturas maiores a energia dos íons prata é maior e se aproxima, substancialmente, do valor de energia de ativação aumentando a velocidade do processo de adsorção (Carvalho, 1973). Isto é, a fração de moléculas com energia maior ou igual à energia de ativação do processo é maior em temperaturas mais elevadas fazendo com que a velocidade da reação também seja maior embora este aumento na temperatura seja desfavorável para uma reação exotérmica no que se refere à formação dos produtos.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho mostraram que a resina RTA tem considerável potencial na remoção de prata de soluções aquosas em diferentes concentrações. As quantidades removidas de prata alcançaram o equilíbrio depois de um tempo de contato de 30 minutos independentemente da concentração inicial. A resina RTA removeu quantidades significativas de prata em faixas de pH 2,0 a 6,0, sendo que em pH 5,0 obteve os melhores resultados. Foi estudado o comportamento do sistema para diferentes tamanhos de partículas da resina, onde os melhores resultados foram obtidos para as partículas menores, especialmente, as inferiores a 200 mesh.

Para determinar as condições de equilíbrio foram estudadas três equações de isotermas na temperatura de 298K, onde a equação de Temkin obteve melhor aproximação aos valores experimentais. No entanto, as curvas de adsorção apresentadas neste trabalho sugerem que o modelo de Langmuir também pode descrever este sistema, pois se aproxima consideravelmente aos valores de adsorção experimentais. De qualquer forma pelo modelo de Temkin a adsorção no equilíbrio calculada foi de 31,55mg/L enquanto que o valor experimental foi de 34,00mg/L mostrando uma boa aproximação deste modelo.

Os estudos cinéticos apresentaram uma curva incomum, onde após uma adsorção no intervalo de zero até 10 minutos, ocorre uma dessorção até o intervalo de 20 minutos quando, a partir deste, o sistema permanece em equilíbrio. No entanto, quando considerado o intervalo de zero a 80 minutos, a ordem cinética do sistema foi de pseudo-segunda-ordem. Embora o estudo necessite ser aprofundado neste ponto, esta equação descreveu de forma satisfatória o processo.

Os parâmetros termodinâmicos da reação foram investigados a fim de estabelecer qual a natureza do processo. O valor estimado de $\Delta H^\circ = -6,26\text{KJ/mol}$ sugere que o processo é exotérmico, de natureza física, revelando ser um processo

endoergônico, pelo valor de ΔG° . Quando comparados os valores das constantes termodinâmicas (K_e) para as temperaturas de 278K e 318K, fica claro que a quantidade adsorvida de Ag^+ foi maior para a temperatura menor indicando que o sistema reage melhor a baixas temperaturas. Porém, na temperatura de 318K a velocidade da reação (k_2) foi maior pelo fato da energia dos reagentes está mais próxima da energia de ativação do processo do que na temperatura de 278K. Desse modo, o processo atua melhor em temperaturas mais baixas no que se refere à quantidade de prata adsorvida, mas nestas condições o processo age de forma lenta, pois uma fração menor de moléculas possui energia maior ou igual à energia de ativação do processo.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Alguns tópicos podem ser aprofundados a partir deste trabalho. Como destaque, pode-se enumerar os seguintes:

1. Conduzir os ensaios de adsorção em intervalos de tempo menores e, assim, determinar com maior clareza o equilíbrio e a ordem cinética do processo;
2. Reproduzir os ensaios para a adsorção em soluções tamponadas de diferentes pH.
3. Determinar o mecanismo de interação através da relação entre os íons adsorvidos e a variação do pH.
4. Procurar novas formas de síntese para a resina de tanino de acácia negra.
5. Conduzir um estudo de adsorção competitiva entre a prata e um metal de caráter menos nobre.
6. Determinar as etapas de adsorção da prata através um possível mecanismo redox envolvendo o metal e a resina.
7. Testar o sistema em soluções reais, obtidas da lixívia dos componentes eletrônicos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINS, P.; Paula, J. Físico-Química. 7° ed. LTC, Rio de Janeiro, p. 176-181, 2002.

BOURDOT, Dutra A. J.; et alli. In: COPPE/CETEM. Eletrorecuperação do Ouro a Partir de Soluções Diluídas. Rio de Janeiro, p. 128-147, 2005.

CAROLL, Chris. Lixo High-Tec. **Revista national geographic**, São Paulo, Janeiro 2008, Edição 94. Disponível em: <www.viajeaqui.abril.com.br>. Acesso em: 15 julho 2008.

CARVALHO, G. C.; Iniciação à Físico-Química Moderna. 4° ed. Livraria Nobel, São Paulo, p. 60-69, 1973.

DUNCAN, J. S.; Introduction to Colloid and Surface Chemistry. 4° ed. Elsevier Science Ltd, p. 60-119, 1992.

FERNANDEZ, K. **Caracterización de Protocianidinas em Uvas e Vinos Carménère Mediante FT-MIR Espectrometría**, Sandiego, 2007, 109p, Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia), Escola de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Chile, Chile.

GREEN, T. A.; ROY, S. Speciation Analysis of Au(I) Electroplating Baths Containing Sulfite and Thiosulfite. **Jounal of the electrochemical society**, v. 153, p. C157-C163, 2006.

JORGE, F. C, et alli. Métodos de Extração de Taninos e de Preparação de Adesivos para Derivados de Madeira: Uma revisão, **Silva Lusitana**, v. 10, p. 101-109, 2002.

KRATOCHVIL, D., Volesky, B. Advances in the Biosorption of Heavy Metals, **Tibtech**, v. 16, p. 291-300, 1998.

LEE, W.; Lan, W. Properties of Resorcinol-Tannin-Formaldehyde Copolymer Resins Prepared from the Bark Extracts of Taiwan Acácia and China fir, **Elsevier – Bioresource Technology**, v. 97, p. 257-264, 2006.

LIAO, X. et alli. Collagen-fiber-immobilized tannins and their adsorption of Au(III), **American chemical society**, v.43, p. 2222-2227, 2004.

LIU, Y., Liu Y. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics: review, **Elsevier-separation and purification technology**, v. 61, p. 229-242, 2008.

NAKAJIMA, A.. Mechanism of gold adsorption by permimmon tannin gel, **Analytical Sciences**, v. 19, p. 1075-1077, 2003.

NAKANO, Y.; Takeshita, K.. Mechanisms of gold recovery from aqueous solutions using a novel tannin gel adsorbent synthesized from natural condensed tannin, **Elsevier – Water research**, v. 39, p. 4281-4286, 2005.

NAKANO, Y; Kim, Y. H.. Adsorption mechanism of palladium by redox within condensed-tannin gel, **Elsevier - Water Research**, v. 39, p. 1324-1330, 2005.

ÖZACAR, M. et alli. Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin, **Elsevier-chemical engineering journal**, v. 143, p. 32-42. 2008.

PETER, P.; et alli. Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia. **Waste Management Research**, v. 25, p. 380-383, 2007.

PIZZI A.; **Wood adhesives: chemistry and technology**. 1.ed. New York: Marcel Dekker, p. 176-199, 1983.

- POSER, G., In: **Aplicaciones Industriales de los Taninos Vegetales: Productos y Procesos**, Taninos: Atividades biológicas, Porto Alegre, p. 1-11. 2005.
- PROTAZIO, Paula. Montanhas de lixo digital. **Revista Época**, São Paulo, Dezembro 2004, Edição 343. Disponível em: <www.revistaepoca.globo.com>. Acesso em: 15 julho 2008.
- SANTOS, S.C.; Mello, J.C.P. Farmacognosia: da planta ao medicamento. 5.ed. Florianópolis/Porto Alegre: UFSC e UFRGS, p. 615-656. 2000.
- SCOTT, K.. Leaching and electrochemical recovery of Copper, lead and tin from scrap printed circuit boards, **Society of Chemical Industry**, v. 77, p. 449-457, 2002.
- SENGIL A., Özacar M. Biosorption of Cu(II) from aqueous solutions by mimosa gel, **Elsevier-journal of hazardous materials**, v. 157, p. 277-285, 2008.
- SENGIL, A. et alli. Kinetic and isotherm studies of Cu(II) biosorption onto valonia tannin resin, **Elsevier-journal of hazardous materials**, v. 162, p. 1046-1052, 2009 A.
- SENGIL, A., Özacar, M. Comparative biosorption of Pb(II), Cu(II) e Zn(II) ions from aqueous solutions onto valonia tannin resin, **Elsevier-journal of hazardous materials**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.071, 2009 B.
- SHIRATO, W. Japão, Method of preparing metal element adsorbent and method of adsorbing and separating metal element using the same. Int. Cl⁵. B01J 20/24, B01J 39/22. 02 jul. 1992, 13 jan. 1993, European Patent Application.
- VEIT, Hugo. Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap. **Waste Management**, v. 25, p. 67–74, 2005.
- VITAL, R. B. et alli. Reatividade dos taninos da casca de *eucalyptus grandis* para a produção de adesivos, **CERNE**, v. 7, p. 01-09, 2001.

XU, Zhenming. Reycle technology for recovering resources and products from waste printed circuit boards. **Environmental science and technology**, v. 41, p. 1995-2000, 2007.

ZADRA, J. B., Estados Unidos, Electrolytic cell for deposition of gold and/or silver from solution, 05 ago 1949, 10 jul 1952, US 2,563,903, Bureau of Mines.

ZUBER, Karl Heinz. Development of Environmentatly Sound Gold Plating and Recycling Processes, **IEEE**, v. 3, p. 190-195, 2002.

ZUCKER, V.W. Tannins: Does structure determine function: An ecological perspective, **The American Naturalist**, v. 121, p. 335-365, 1983.